

553, 420

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年5月19日 (19.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/044869 A1(51) 国際特許分類:
8/30, C08L 101/06, C08K 3/04, 3/36

C08F 8/46,

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE, Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号早川トナカイビル3階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016785

(22) 国際出願日: 2004年11月5日 (05.11.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-376827 2003年11月6日 (06.11.2003) JP
特願2004-016272 2004年1月23日 (23.01.2004) JP
特願2004-249691 2004年8月30日 (30.08.2004) JP
特願2004-249882 2004年8月30日 (30.08.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 知野 圭介 (CHINO, Keisuke) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer which has excellent suitability for recycling and has excellent mechanical strength, in particular, excellent compression set; and a thermoplastic elastomer composition containing the elastomer. The thermoplastic elastomer is: a thermoplastic elastomer which has the property of combining with hydrogen and comprises an elastomeric polymer having in side chains a carbonyl-containing group and an imidazole ring having both a hydrogen atom bonded to a nitrogen atom and any of alkyl, aralkyl, and aryl groups; or a thermoplastic elastomer having a side chain represented by a given structural formula having a carbonyl group and an imino group. The thermoplastic elastomer composition contains either of these thermoplastic elastomers.

(57) 要約: 本発明の目的は、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度、特に圧縮永久歪に優れる熱可塑性エラストマーおよびそれを含有する熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。下記に記載の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物により上記目的が達成される。本発明の熱可塑性エラストマーは、側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかをカルボニル基とイミノ基とを具備する所定の構造式で表される側鎖を有する熱可塑性エラストマーであり、本発明の熱可塑性エラストマーは、それらを含有する熱可塑性エラストマー組成物である。

WO 2005/044869 A1

明 細 書

熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物

5 技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物に関し、詳しくは、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる特性（以下、「リサイクル性」という場合がある。）を有する熱可塑性エラストマーおよびそれを含有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。

10

背景技術

近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。架橋ゴム（加硫ゴム）は、高分子物質と架橋剤（加硫剤）とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合による架橋のため再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形等を含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせず、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

15

20

このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶の樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化または融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んで

いるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

かかる課題に対し、本発明者は先に、カルボニル基含有基と複素環アミン含有基とを側鎖に有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーが、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができることを提案している（特開 2000-169527 号公報参照。）。

このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は高く、さらに高い引張強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料として期待されている。

発明の開示

しかしながら、上記特許公報に記載する熱可塑性エラストマーは、充填剤等を配合しても組成物としての機械的強度、特に所定時間圧縮した後に開放した際の圧縮永久歪が十分ではない場合があった。

したがって、本発明は、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度、特に圧縮永久歪に優れる熱可塑性エラストマーおよびそれを含有する熱可塑性エラストマー組成物を提供することを課題とする。

そこで、本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の知見を得た。すなわち、熱可塑性エラストマーを構成するエラストマー性ポリマーの側鎖に導入される含窒素複素環を構成する窒素原子上の水素原子は、機械的強度を

向上させるために存在させるのが好ましい。しかし、この水素原子は他の官能基と架橋形成する可能性があるためにゲル化しやすくなる。そこで、立体障害により水素原子の相互作用を抑制する目的で、該含窒素複素環上には、アルキル基、アラルキル基、アリール基をリサイクル性の保持のために存在させるのが好ましい。

本発明者は、この知見に基づき、ゲル化を抑制することにより、優れたリサイクル性を確保し、なおかつ、熱可塑性エラストマーの機械的強度、特に圧縮永久歪をも改善しうる含窒素複素環を見出し、本発明を達成するに至った。

また、本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、所定の構造を含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマーが、リサイクル性を良好に保持し、機械的強度、圧縮永久歪等の物性にも優れることを見出し、本発明を達成するに至った。

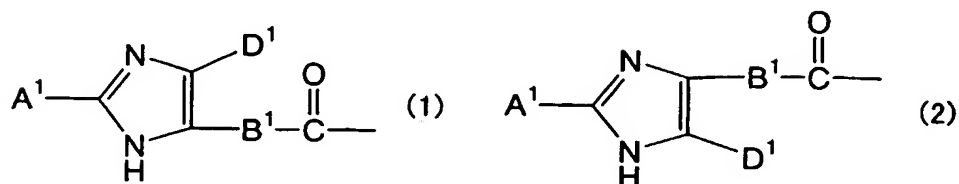
すなわち、本発明は、下記（a）～（p）に記載の熱可塑性エラストマーおよびそれを含有する熱可塑性エラストマー組成物ならびにその製造方法を提供する。

（a）側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを有するイミダゾール環とを有するエラストマー性ポリマーからなる熱可塑性エラストマー。

ここで、上記アルキル基等は、上記イミダゾール環の2、4または5位に結合しているのが好ましく、効果的に窒素原子上の水素原子を立体的に遮蔽することが可能なので、2位が特に好ましい。

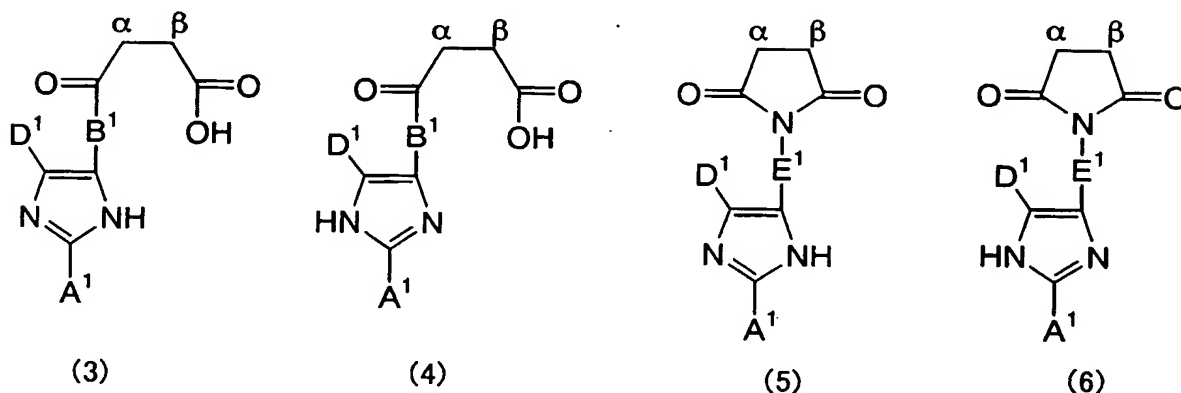
なお、以下に説明する結合位置（「1～n位」）は、IUPAC命名法に基づくものである。

(b) 上記側鎖が下記式 (1) または (2) で表される構造を有する上記 (a) に記載の熱可塑性エラストマー。



式中、A¹ は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基であり、B¹ は単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、D¹ は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基である。

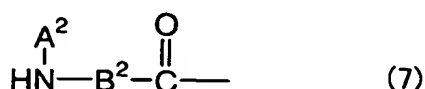
(c) 上記側鎖が α 位または β 位で主鎖に結合する、下記式 (3)～(6) のいずれかで表される構造を有する上記 (a) または (b) に記載の熱可塑性エラストマー。



式中、A¹ は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基であり、B¹ および E¹ はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい

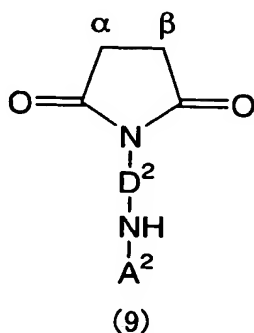
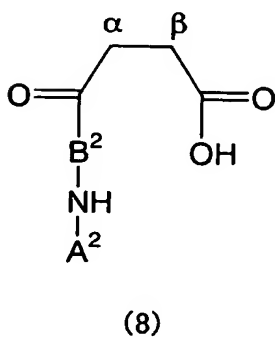
い有機基であり、 D^1 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基である。

(d) 下記式 (7) で表される構造を含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー。



式中、 A^2 は炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基であり、 B^2 は単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

(e) 上記式 (7) で表される構造を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (8) または (9) で表される構造を含有する上記 (d) に記載の熱可塑性エラストマー。

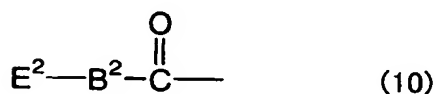


式中、 A^2 は炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基であり、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよ

い有機基である。

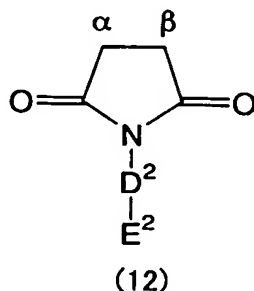
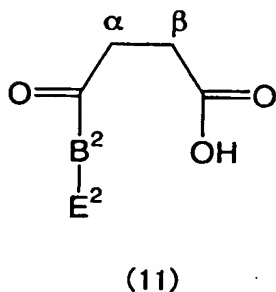
(f) さらに、含窒素複素環を含有する側鎖を有する上記 (d) または (e) に記載の熱可塑性エラストマー。

(g) 上記含窒素複素環を含有する側鎖が、下記式 (10) で表される構造を含有する上記 (f) に記載の熱可塑性エラストマー。



式中、 E^2 は含窒素複素環であり、 B^2 は単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

(h) 上記含窒素複素環を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (11) または (12) で表される構造を含有する上記 (g) に記載の熱可塑性エラストマー。



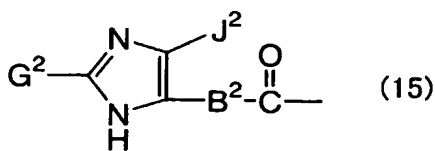
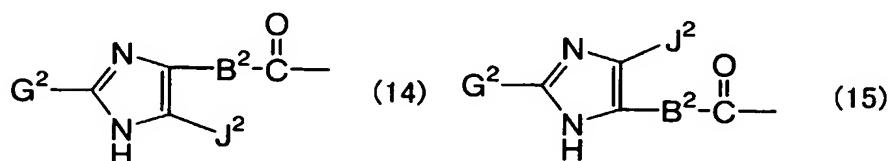
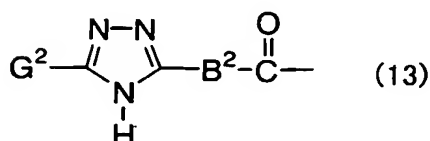
式中、 E^2 は含窒素複素環であり、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

(i) 上記含窒素複素環が、5 または 6 員環である上記 (f) ～ (h) のいずれ

れかに記載の熱可塑性エラストマー。

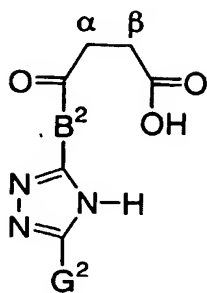
(j) 上記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環またはイミダゾール環である上記 (i) に記載の熱可塑性エラストマー。

(k) 上記含窒素複素環を含有する側鎖が、下記式 (13) または下記式 (14) もしくは (15) で表される構造を含有する上記 (g) に記載の熱可塑性エラストマー。

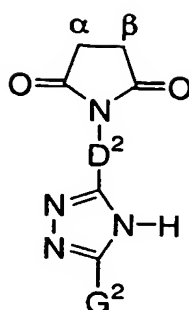


式中、 B^2 は単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、 G^2 および J^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基である。

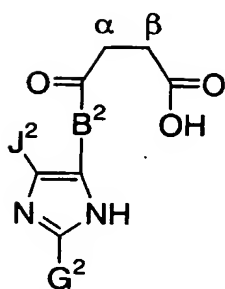
(l) 上記含窒素複素環を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (16) もしくは (17) または下記式 (18) ～ (21) のいずれかで表される構造を含有する上記 (k) に記載の熱可塑性エラストマー。



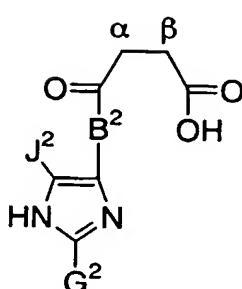
(16)



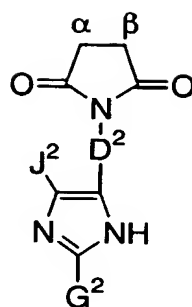
(17)



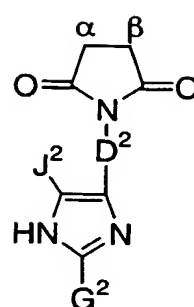
(18)



(19)



(20)



(21)

式中、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、 G^2 および J^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアリール基または炭素数 6～20 のアリール基である。

(m) 環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーに、イミノ基を導入しうる化合物を反応させる反応工程を具備する上記 (d)～(l) のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを製造する熱可塑性エラストマーの製造方法。

(n) さらに、含窒素複素環を導入しうる化合物を反応させる反応工程を具備する上記 (m) に記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

(o) 上記 (a)～(l) のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを含有す

る熱可塑性エラストマー組成物。

(p) さらに、カーボンブラックおよび／またはシリカを、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して1～200質量部含有する上記(o)に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマー（以下、単に「第1の態様の熱可塑性エラストマー」という場合がある。）は、側鎖に、カルボニル含有基と、
10 窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかの置換基を有するイミダゾール環とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーである。

第1の態様の熱可塑性エラストマーは、側鎖に特定のイミダゾール環を有する。
このイミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子は、後述するように、機械
15 的強度を向上させるために存在することが好ましいが、他の官能基と架橋形成する可能性があり、ゲル化が起こりやすくなるという特性をも有する。そこで、発明者は検討したところ上記イミダゾール環にアルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを導入すると、好ましくはこれらをイミダゾール環の2、4または5位に導入すると、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子を立体的
20 に遮蔽し、架橋を起こりにくくできるため、ゲル化を抑制できることを見出した。

したがって、このような特定のイミダゾール環を有する第1の態様の熱可塑性エラストマーは、ゲル化の抑制によりリサイクル性が確保でき、なおかつ、機械

的強度、特に圧縮永久歪にも優れる。

上記アルキル基、アラルキル基およびアリール基は、それぞれ特に限定されないが、入手容易で、かつ主鎖ポリマー（エラストマー性ポリマー）に対する相溶性を妨げることなく、大きすぎる立体障害によりイミダゾール環上の水素原子が
5 関与する水素結合の形成を阻害しすぎないという理由から、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～20 アラルキル基、炭素数 6～20 のアリール基が好ましい。

具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアシル基などの直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、
10 イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基（o-、m-、p-）、ジメチルフェニル基、メシチル基等のアリール基が例示される。これらはそれぞれ別に置換基を有していても
15 よい。

これらのうち、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子を水素結合可能性を残したまま効果的に遮蔽できる点で、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～6 のアルキル基またはフェニル基が特に好ましい。

上記アルキル基、アラルキル基およびアリール基は、イミダゾール環の 2、4、
20 5 位のいずれかに導入されることが好ましく、中でも 2 位に導入されると、効果的に窒素原子上の水素原子を立体的に遮蔽することが可能なのでより好ましい。

第 1 の態様の熱可塑性エラストマーは、上記特定のイミダゾール環が直接また

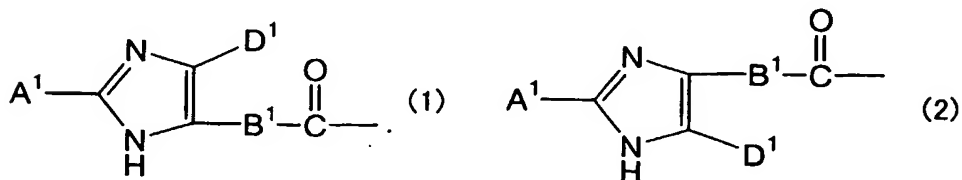
は有機基を介して主鎖に導入されるが、好ましくは有機基を介して主鎖に導入される。

上記イミダゾール環は、4位または5位で主鎖であるエラストマー性ポリマーと直接または有機基を介して結合しているのが好ましい。同一側鎖にカルボニル基とイミダゾール環を有していても、イミダゾール環の窒素原子とカルボキシ基との距離が離れているため、分子内での水素結合が形成されにくく、分子間水素結合およびイオン結合の形成による架橋強度（組成物としたときの引張強度）の向上が期待でき、また、架橋密度が向上する。特に、5位で結合していることが好ましい。

上記イミダゾール環の結合位置を選択することにより、第1の態様の熱可塑性エラストマーは、該熱可塑性エラストマー同士の分子間で、水素結合、イオン結合等による架橋が形成されやすく、機械的強度、圧縮永久歪に優れる。

また、第1の態様の熱可塑性エラストマーは、上記カルボニル含有基および上記イミダゾール環が、互いに独立の側鎖として主鎖に導入されていてもよく、また、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環とが互いに異なる基を介して1つの側鎖に結合し主鎖に導入されていてもよい。

上記カルボニル含有基および上記イミダゾール環が、下記式（1）または（2）で表される1つの側鎖として上記主鎖に導入されるのが好ましい。



式中、A¹は炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基ま

たは炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、B' は単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、D' は酸素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。

- 5 ここで置換基 A' は、具体的には、上記の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 アラルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。

置換基 D' は、具体的には、水素原子または上記の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。

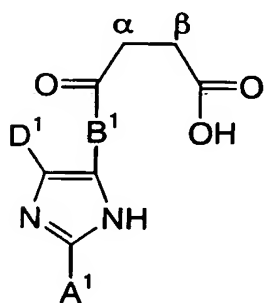
- 置換基 B' は、単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、具体的には、例えば、単結合；酸素原子、イオウ原子またはアミノ基 NR'（R' は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基）；これらの原子または基を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基またはアラルキレン基；これらの原子または基を末端に有する、炭素数 1 ～ 20 のアルキレンエーテル基（アルキレンオキシ基、例えば、 $-O-CH_2CH_2-$ 基）、アルキレンアミノ基（例えば、 $-NH-CH_2CH_2-$ 基等）またはアルキレンチオエーテル基（アルキレンチオ基、例えば、 $-S-CH_2CH_2-$ 基）；これらの原子または基を末端に有する、炭素数 1 ～ 20 のアラルキレンエーテル基（アラルキレンオキシ基）、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基；等が挙げられる。

- 20 ここで、上記アミノ基 NR' の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

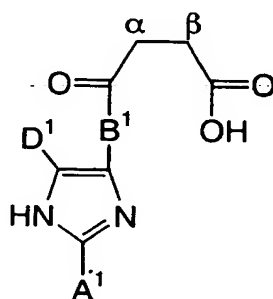
上記置換基 B' の酸素原子、イオウ原子およびアミノ基 NR' 、ならびに、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を末端に有する炭素数 1～20 のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基、アラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等の酸素原子、窒素原子およびイオウ原子は、隣接するカルボニル基と組み合わせられ共役系のエステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成することが好ましい。

また、上記置換基 B' は、上記したもののうち、共役系を形成する、酸素原子、イオウ原子またはアミノ基；これらの原子または基を末端に有する、炭素数 1～20 のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基であることが好ましく、アミノ基 (NH)、アルキレンアミノ基 ($-NH-CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2CH_2CH_2-$ 基)、アルキレンエーテル基 ($-O-CH_2-$ 基、 $-O-CH_2CH_2-$ 基、 $-O-CH_2CH_2CH_2-$ 基) であることが特に好ましい。

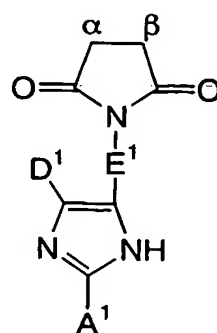
上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環は、下記式 (3)～(6) のいずれかで表される 1 つの側鎖として、その α 位または β 位で上記ポリマー主鎖に導入されることがより好ましい。



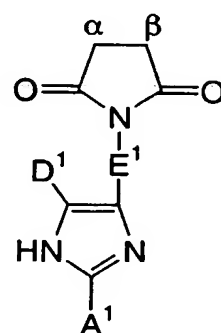
(3)



(4)



(5)



(6)

式中、A' は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、B' および E' はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、D' は水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。

ここで、置換基 A' は上記式 (1) の置換基 A' と基本的に同様であり、置換基 B' および E' はそれぞれ独立に、上記式 (1) の置換基 B' と基本的に同様であり、置換基 D' は上記式 (1) の置換基 D' と基本的に同様である。

第 1 の態様の熱可塑性エラストマーは、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基とイミダゾール環を有する。

本発明の第 1 の態様において、上記「側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。また、上記「側鎖にカルボニル含有基とイミダゾール環を有する」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子（通常、炭素）に、カルボニル含有基とイミダゾール環が化学的に安定な結合（共有結合）をしていることを意味する。

第 1 の態様の熱可塑性エラストマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であって、そのガラス転移点が室温（25℃）以下のポリマー、すなわちエラストマーであれば特に限定されない。

このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的には、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1, 2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレングム（CR）、ブチルゴム（IIR）、エチレ

ン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) などのジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物; エチレン-プロピレンゴム (EPM)、エチレン-アクリルゴム (AEM)、エチレン-ブテンゴム (EBM)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンゴム、ポリプロピレンゴムなどのオレフィン系ゴム; エピクロロヒドリンゴム; 多硫化ゴム; シリコンゴム; ウレタンゴム; 等が挙げられる。

また、上記エラストマー性ポリマーは、樹脂成分を含むエラストマー性ポリマー (熱可塑性エラストマー性ポリマー) であってもよく、その具体例としては、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー (例えば、SBS、SIS、SEBS等)、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー、フッ素系エラストマー性ポリマー、シリコン系エラストマー性ポリマー等が挙げられる。

さらに、上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状であってもよく、その分子量は特に限定されず、第1の態様の熱可塑性エラストマーおよび該熱可塑性エラストマーを含有する本発明の第2の態様に係る熱可塑性エラストマー組成物 (以下、単に「第2の態様の熱可塑性エラストマー組成物」という場合がある。) が用いられる用途、ならびにこれらに要求される物性等に応じて適宜選択することができる。

第1の態様の熱可塑性エラストマーおよび第2の態様の熱可塑性エラストマー組成物 (以下、これらをまとめて「第1および第2の態様の熱可塑性エラストマ

一（組成物）」という場合がある。）を加熱（脱架橋）した時の流動性を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは液状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1,000～100,000であることが好ましく、1,000～50,000程度であることが特に好ましい。

一方、第1および第2の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）の強度を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは固体状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が100,000以上であることが好ましく、500,000～1,500,000程度であることが特に好ましい。

本発明の第1および第2の態様において、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Gel permeation chromatography（GPC））により測定した重量平均分子量（ポリスチレン換算）である。測定にはテトラヒドロフラン（THF）を溶媒として用いる。

本発明の第1および第2の態様においては、上記エラストマー性ポリマーを2種以上混合して用いることができる。この場合の各エラストマー性ポリマー同士の混合比は、第1および第2の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）が用いられる用途、第1および第2の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

また、上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点は、上述したように25℃以下であることが好ましく、該エラストマー性ポリマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の該エラストマー性ポリマーを混合して用いる場合

は、ガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であることが好ましい。上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点がこの範囲であれば、得られる第1および第2の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。

- 5 本発明の第1および第2の態様において、ガラス転移点は示差走査熱量測定（DSC-Differential Scanning Calorimetry）により測定したガラス転移点である。昇温速度は10℃/minにする。

このようなエラストマー性ポリマーは、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）などのジエン系ゴム；エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-アクリルゴム（AEM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）などのオレフィン系ゴム；エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、
15 スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、その水素化（水添）物（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIIS）およびスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体（SIBS）であることが、ガラス転移点が25℃以下であり、得られる第1および第2の態様
20 の熱可塑性エラストマー（組成物）からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。また、ジエン系ゴムを用いると後述する無水マレイン酸等での変性が容易であり、オレフィン系ゴムを用いると組成物が架橋した時の引張強度が向

上し、二重結合が存在しないため組成物の劣化が抑制される。

本発明の第1および第2の態様においては、上記スチレンーブタジエンゴム (SBR)、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体の水素化物 (SEBS)、スチレンーエチレンープロピレンー
5 スチレンブロック共重合体 (SEPS)、スチレンーイソプレンー
スチレンブロック共重合体 (SIS) およびスチレンーイソブチレンー
スチレンブロック共重合体 (SIBS) の結合スチレン量、アクリロニトリル
ーブタジエンゴム (NBR) の結合アクリロニトリル量、水添エラストマ
ー性ポリマー等の水添率等は、特に限定されず、本発明の第1および第2の態様
10 に係る熱可塑性エラストマー (組成物) が用いられる用途、本発明の第1および
第2の態様に係る熱可塑性エラストマー (組成物) に要求される物性等に応じて
任意の比率に調整することができる。

また、第1の態様の熱可塑性エラストマーの主鎖として、エチレンープロピレ
ンージエンゴム (EPDM)、エチレンーアクリルゴム (AEM)、エチレンー
15 プロピレンゴム (EPM)、エチレンーブテンゴム (EBM)、エチレンー酢酸
ビニル共重合体 (EVA)、エチレンーアクリル酸エチル共重合体 (EEA)、
スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体 (SBS) およびその水素化
物 (SEBS) を用いる場合、そのエチレン含有量は、好ましくは10～90モ
ル%であり、より好ましくは40～90モル%である。エチレン含有量がこの範
20 囲であれば、熱可塑性エラストマー (組成物) としたときの圧縮永久歪、機械的
強度に優れるため好ましい。

第1の態様の熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に

カルボニル含有基を有する。

上記カルボニル含有基は、カルボニル基を含むものであれば特に限定されず、その具体例としては、アミド、エステル、イミド、カルボキシ基、カルボニル基等が挙げられる。このような基を導入しうる化合物は特に限定されず、その具体

5 例としては、ケトン、カルボン酸およびその誘導体等が挙げられる。

カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、該炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族等のいずれであってもよい。また、カルボン酸誘導体としては、具体的には、例えば、カルボン酸無水物、アミノ酸、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）、エステル、アミノ

10 酸、ケトン、アミド類、イミド類、ジカルボン酸およびそのモノエステル等が挙げられる。

カルボン酸およびその誘導体等としては、具体的には、例えば、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカ

15 プト酢酸などのカルボン酸および置換基含有するこれらのカルボン酸；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物；マレイン酸エステル、マロン酸エステル、コハク酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル；フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベ

20 ンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル；キノン、アントラキノン、ナフトキノンなどのケトン；グリシン、チロシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リシン、アスパラギン酸、

グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-（p-アミノベンゾイル）-β-アラニンなどのアミノ酸；マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレリアミド、N-アセチルエタノールアミン、N, N'-ヘキサメチレンビス（アセトアミド）、マ
5 ロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸などのアミド類；マレインイミド、スクシンイミドなどのイミド類；等が挙げられる。

これらのうち、カルボニル基（カルボニル含有基）を導入しうる化合物として、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水
10 物であることが好ましく、無水マレイン酸であることが特に好ましい。

第1の態様の熱可塑性エラストマーに有する上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環との割合は特に限定されず、2：1（上記式（5）および（6）のイミド構造等の場合は1：1）であると相補的な相互作用を形成しやすくなり、また、容易に製造できるため好ましい。

15 上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を有する側鎖は、主鎖部分100モル%に対して、0.1～50モル%の割合（導入率）で導入されていることが好ましく、0.5～30モル%の割合で導入されていることがより好ましい。

0.1モル%未満では架橋時の引張強度が十分でない場合があり、50モル%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。すなわち、導入
20 率が上記した範囲内であれば、第1の態様の熱可塑性エラストマーの側鎖同士の相互作用によって、分子間で効率良く架橋が形成されるため、組成物としたときに、架橋時の引張強度が非常に高く、リサイクル性に優れるため好ましい。

上記導入率は、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環が独立に導入されている場合には、該カルボニル含有基と該イミダゾール環との割合に従って、両基を一組として考えればよく、何れかが過剰の場合は、多い方を基準として考えればよい。

- 5 また、上記導入率は、例えば、主鎖部分がエチレン-プロピレンゴム (EPM) である場合には、エチレンおよびプロピレンモノマー単位 100 ユニット当たり、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1~50 ユニットである。

- 第1の態様の熱可塑性エラストマーは、そのガラス転移点が25℃以下であることが好ましく、該熱可塑性エラストマーが2以上のガラス転移点を有する場合
10 または2種以上のエラストマーを併用する場合は、ガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であることが好ましい。第1の態様の熱可塑性エラストマーのガラス転移点がこの範囲であれば、得られる第2の態様の熱可塑性エラストマー組成物からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。

- 第1の態様の熱可塑性エラストマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法
15 を選択することができる。

- 第1の態様の熱可塑性エラストマーのうち、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を同一側鎖に有するものは、例えば、上記エラストマー性ポリマーを上記カルボニル含有基で変性させたエラストマー (カルボニル含有基変性エラストマー) を、上記イミダゾール環を導入しうる化合物と反応させることにより得
20 られる。

具体的には、ブタジエンゴム等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム (EPM) 等のオレフィン系ゴム、例えば、プロピレン等の α -オレフィンと、

無水マレイン酸もしくはメルカプト酢酸を含むトルエン溶液とを、室温または加熱下、過酸化物等のラジカル開始剤の存在下または非存在下、窒素雰囲気下または空気中で反応させてカルボニル含有基変性エラストマーを合成し、該カルボニル含有基変性エラストマーと上記イミダゾール環を導入しうる化合物とを反応させることにより得られる。

ここで、上記イミダゾール環を導入しうる化合物とは、イミダゾール環そのものであってもよく、無水マレイン酸等のカルボニル含有基と反応する置換基（例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等）を有するイミダゾール環であってもよい。

また、上記イミダゾール環を導入しうる化合物は、上記カルボニル含有基変性エラストマーのカルボニル含有基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、カルボニル含有基 100 モル% に対して 1 モル% 以上であることが好ましく、50 モル% 以上であることがより好ましく、80 モル% 以上であることが特に好ましい。この範囲であれば、上記イミダゾール環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度がより高くなるため好ましい。リサイクル性、圧縮永久歪、引張強度に優れる観点から、カルボニル含有基の全量（100 モル%）を上記イミダゾール環を導入しうる化合物と反応させることが特に好ましい。

上記カルボニル含有基変性エラストマーとしては、市販品を使用することもでき、具体的には、例えば、LIR-403（クラレ社製）、LIR-410A（クラレ社試作品）などの無水マレイン酸変性イソプレングム；LIR-410（クラレ社製）などの変性イソプレングム；クライナック 110、221、231（ポリサー社製）などのカルボキシ変性ニトリルゴム；CPIB（日石化学社

製)、HRPIB(日石化学社ラボ試作品)などのカルボキシ変性ポリブテン;
ニユクレル(三井デュポンポリケミカル社製)、ユカロン(三菱化学社製)、タ
フマーM(例えば、MA8510(三井化学社製))などの無水マレイン酸変性
エチレン-プロピレンゴム;タフマーM(例えば、MH7020(三井化学社
5 製))などの無水マレイン酸変性エチレン-ブテンゴム、アドテックスシリーズ
(無水マレイン酸変性EVA、無水マレイン酸変性EMA(日本ポリオレフィン
社製))、HPRシリーズ(無水マレイン酸変性EEA、無水マレイン酸変性E
VA(三井・デュポンポリオレフィン社製))、ボンドファストシリーズ(無水
マレイン酸変性EMA(住友化学社製))、デュミランシリーズ(無水マレイン
10 酸変性EVOH(武田薬品工業社製))、ボンダイン(無水マレイン酸変性EE
A(アトフィナ社製))、タフテック(無水マレイン酸変性SEBS、M194
3(旭化成社製))、クレイトン(無水マレイン酸変性SEBS、FG1901
X(クレイトンポリマー社製))、タフブレン(無水マレイン酸変性SBS、9
12(旭化成社製))、セプトン(無水マレイン酸変性SEPS(クラレ社
15 製))、レクスパール(無水マレイン酸変性EEA、ET-182G、224M、
234M(日本ポリオレフィン社製))、アウローレン(無水マレイン酸変性E
EA、200S、250S(日本製紙ケミカル社))などの無水マレイン酸変性
ポリエチレン;アドマー(例えば、QB550、LF128(三井化学社製))
などの無水マレイン酸変性ポリプロピレン;等を挙げられる。

20 また、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を導入しうる化合物同士を
反応させた後、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に導入してもよい。

上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を、それぞれ独立して側鎖に有す

る熱可塑性エラストマーを製造する場合には、上記カルボニル含有基を含むモノマーと上記イミダゾール環を含むモノマーとを共重合させて、第1の態様の熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、あらかじめ重合等により主鎖（エラストマー性ポリマー）を形成し、次いで、上記カルボニル含有基および上記イミダゾール環を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

このような製造方法においては、第1の態様の熱可塑性エラストマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、または互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。

第1の態様の熱可塑性エラストマーは、上記の製造方法でも、まず、上記カルボニル含有基を導入したカルボニル含有基変性エラストマーを合成し、次に、上記イミダゾール環を導入しうる化合物と反応させて上記イミダゾール環を導入する方法が好ましく、特に、環状酸無水物を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、上記イミダゾール環を導入しうる化合物とを、該イミダゾール環を導入しうる化合物が環状酸無水物基と化学結合（例えば共有結合、イオン結合）しうる温度にて反応させることにより、カルボニル含有基とイミダゾール環を上記エラストマー性ポリマーの主鎖に導入（環状酸無水物基は開環する）させることが好ましい。

なお、第1の態様の熱可塑性エラストマーの製造に関して、具体的な点については、特開2000-169527号公報に記載されている。

側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有するイミダゾール環を両具するエラストマーは、水素結合時に該カルボニル含有基がアクセプターになり、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子がドナーとなり得るので、

サーモトロピカルな水素結合性の架橋構造を形成し、常温（使用）時の架橋と、加熱時の脱架橋流動化を繰返し再現することができるだけでなく、上記側鎖を有するエラストマーは極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成してゴムとして実用しうる十分なゴム特性を発現し、一方高温加熱時には

5 優れた流動性を示す。そしてこのような熱可塑性エラストマーは、拘束相を形成するための熱可塑性樹脂を含ませる必要がなく、従来汎用されている熱可塑性エラストマーに比べてエラストマー本来の特性を充分に発現することが可能である。また、上記イミダゾール環の2位にアルキル基、アラルキル基、アリアル基のいずれかを導入することによって、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子

10 子を立体的に遮蔽し、永久架橋を起こりにくくするため、ゲル化を抑制することができる。したがって、このような特定のイミダゾール環を有する本発明の熱可塑性エラストマーは、ゲル化の抑制によりリサイクル性を確保し、なおかつ、熱可塑性エラストマーの機械的強度、圧縮永久歪等にも優れる熱可塑性エラストマーを得ることができる。

15 次に、本発明の第3の態様に係る熱可塑性エラストマー（以下、単に「第3の態様の熱可塑性エラストマー」という場合がある。）について詳細に説明する。

第3の態様の熱可塑性エラストマーは、上記式（7）で表される構造を含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマーである。

第3の態様の熱可塑性エラストマーが、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度、特に圧縮永久歪に優れる理由は、詳細には明らかではないが、発明者は、以下のように考えている。

20

熱可塑性エラストマーの側鎖に、上記式（7）で表される所定の構造を含有し

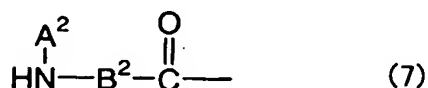
ているため、イミノ基とカルボン酸、カルボニル基とが強い水素結合を形成し、強い架橋点として作用することができるためと考えられる。

第3の態様の熱可塑性エラストマーは、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーに、上記式(7)で表される構造を含有する側鎖を有する。

本発明の第3の態様において、「側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。また、「上記式(7)で表される構造を含有する側鎖を有する」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子(通常、炭素原子)に、上記式(7)で表される構造が化学的に安定な結合(例えば、共有結合、イオン結合等)をしていることを意味する。

第3の態様の熱可塑性エラストマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であって、そのガラス転移点が室温(25℃)以下のポリマー、すなわちエラストマーであれば特に限定されず、上述した本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーと基本的に同様である。

第3の態様の熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーに、下記式(7)で表される構造を含有する側鎖を有するものである。



式中、 A^2 は炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 B^2 は単結合；酸素原子、アミノ基N R' (R' は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

置換基 A^2 は、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20アラルキル基または炭素数6～20のアリール基であれば特に限定されない。

このような置換基 A^2 としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基などの直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基（o-、m-、p-）、ジメチルフェニル基、メシチル基などのアリール基；等が挙げられる。

これらのうち、アルキル基、特に、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、2-エチルヘキシル基であることが、第3の態様の熱可塑性エラストマーおよび該熱可塑性エラストマーを含有する本発明の第4の態様に係る熱可塑性エラストマー組成物（以下、単に「第4の態様の熱可塑性エラストマー組成物」といい、第3の態様の熱可塑性エラストマーと第4の態様の熱可塑性エラストマー組成物とをまとめて「第3および第4の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）」という場合がある。）の加工性が良好となるため好ましい。

置換基 B^2 は、単結合；酸素原子、アミノ基 NR' （ R' は水素原子または炭素数1～10のアルキル基）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であれば特に限定されない。

このような置換基 B^2 としては、具体的には、例えば、上記式（1）および（2）中の B^1 と同様、単結合；酸素原子、イオウ原子またはアミノ基 NR'

(R' は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基) ; これらの原子または基を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアラルキレン基 ; これらの原子または基を末端に有する、炭素数 1 ~ 20 のアルキレンエーテル基 (アルキレンオキシ基、例えば、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基)、アルキレンアミノ基 (例えば、
5 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基等) またはアルキレンチオエーテル基 (アルキレンチオ基、例えば、 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基) ; これらの原子または基を末端に有する、炭素数 1 ~ 20 のアラルキレンエーテル基 (アラルキレンオキシ基)、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基 ; 等が挙げられる。

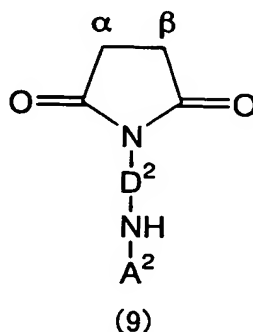
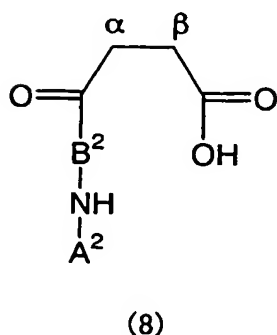
ここで、上記アミノ基NR' の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、上記式
10 (1) および (2) 中のB' と同様、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

上記置換基B² の酸素原子、イオウ原子およびアミノ基NR' 、ならびに、これらの原子または基を末端に有する炭素数 1 ~ 20 のアルキレンエーテル基、アル
15 キレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基、アラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等の酸素原子、アミノ基NR' およびイオウ原子は、上記式 (1) および (2) 中のB' と同様、隣接するカルボニル基と組み合わせられ共役系のエステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成することが好ましい。

20 これらのうち、置換基B² は、共役系を形成する、酸素原子、イオウ原子またはアミノ基 ; これらの原子または基を末端に有する、炭素数 1 ~ 20 のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基であること

が好ましく、アミノ基 (NH)、アルキレンアミノ基 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基)、アルキレンエーテル基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基) であることが特に好ましい。

第3の態様の熱可塑性エラストマーは、上記式 (7) で表される構造を含有する側鎖を、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (8) または (9) で表される構造を含有する側鎖として有していることが好ましい。



式中、 A^2 は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

ここで、置換基 A^2 は上記式 (7) の置換基 A^2 と基本的に同様であり、置換基 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に、上記式 (7) の置換基 B^2 と基本的に同様である。

ただし、上記式 (9) における置換基 D^2 は、上記式 (7) の置換基 B^2 で例示した中でも、単結合；酸素原子、アミノ基 NR' またはイオウ原子を含んでもよ

い炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアラルキレン基のイミド窒素と共役系を形成するものであることが好ましく、アルキレン基であることが特に好ましい。すなわち、上記式 (9) のイミド窒素とともに、酸素原子、アミノ基 NR' またはイオウ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成することが好ましく、アルキレンアミノ基を形成することが特に好ましい。

このような置換基 D^2 としては、具体的には、例えば、単結合；上記した酸素原子、イオウ原子またはアミノ基を末端に有する炭素数 1 ~ 20 の、アルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基またはアラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等；異性体を含む、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、フェニレン基、キシリレン基等が挙げられる。

上記式 (7) あるいは上記式 (8) または (9) で表される構造を含有する側鎖は、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体 100 モル% に対して 0. 1 ~ 50 モル% の割合（導入率）で導入されていることが好ましい。0. 1 モル% 未満では架橋時の強度が十分でない場合があり、50 モル% を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。導入率がこの範囲であれば、エラストマー性ポリマーの側鎖同士の相互作用が分子間または分子内で起こり、これらがバランス良く形成されるため、得られる第 3 および第 4 の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）の架橋時の引張強度が高く、リサイクル性にも優れ、さらに、圧縮永久歪が良好となる。これらの特性がより優れる点で、0. 1 ~ 30 モル% の割合で側鎖が導入されているのがより好ましく、0. 5 ~ 20 モル% の

割合で側鎖が導入されているのがさらに好ましい。

第3の態様の熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーに、上記式(7)あるいは上記式(8)または(9)で表される構造を含有する側鎖以外に、さらに、含窒素複素環を含有する側鎖を有していることが好ましい。

- 5 本発明の第3の態様においては、この含窒素複素環は、直接または有機基を介して上記エラストマー性ポリマーの主鎖に導入される。

上記含窒素複素環は、複素環内に窒素原子を含むものであれば複素環内に窒素原子以外のヘテロ原子、例えば、イオウ原子、酸素原子、リン原子等を有するものでも用いることができる。ここで、複素環化合物を用いるのは、複素環構造を
10 有すると架橋を形成する水素結合が強くなり、第3および第4の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）の引張強度が向上するためである。

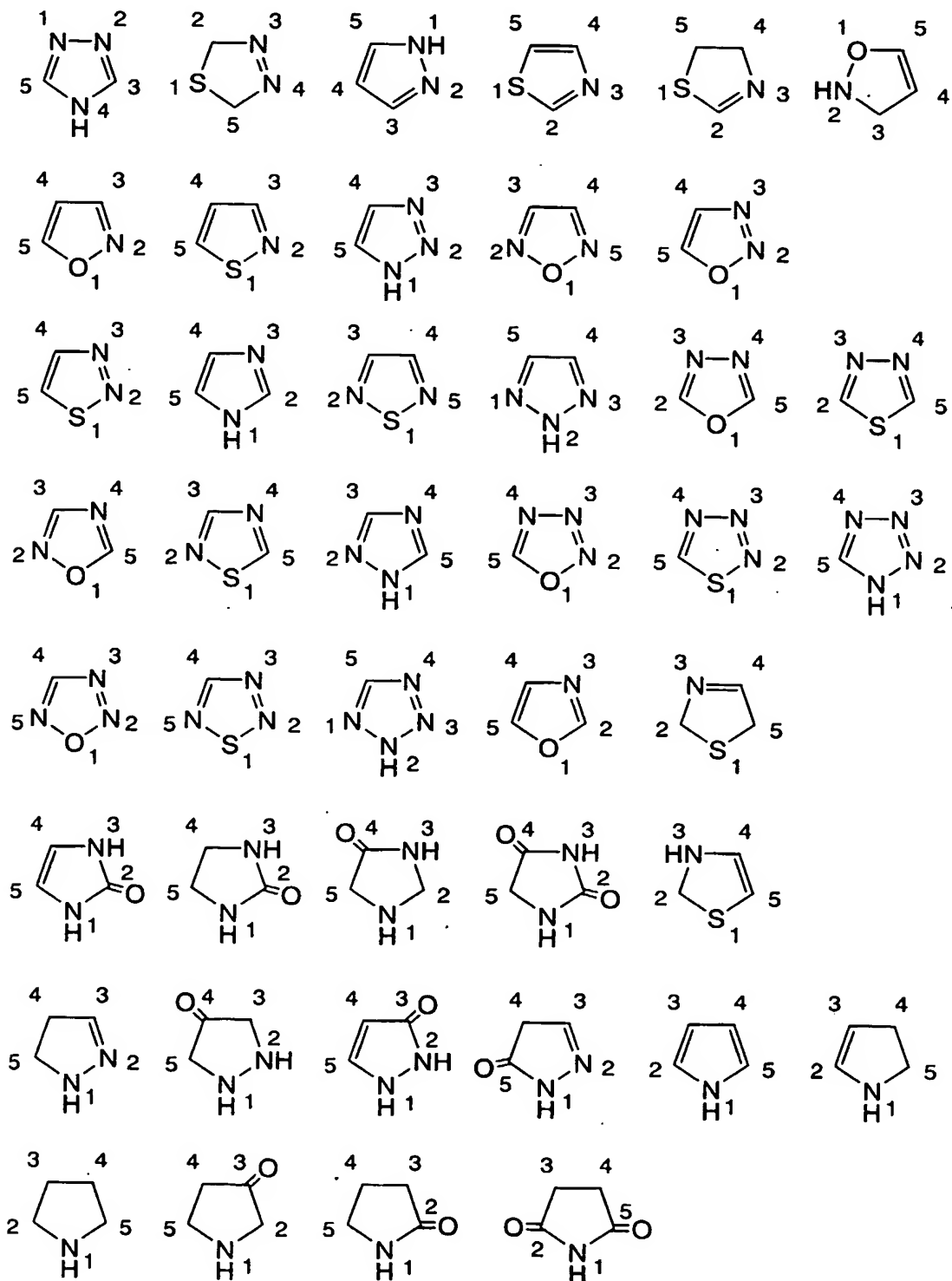
また、上記含窒素複素環は置換基を有していてもよく、該置換基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、（イソ）プロポキシ基などのアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子からなる基；シアノ基；アミノ基；芳香族炭化水素基；エステル基；エーテル基；アシル基；チオエーテル基；等が挙げられ、これらを組み合わせて用いることもできる。これらの置換基の置換位置は特に限定されず、置換基数も限定されない。
15

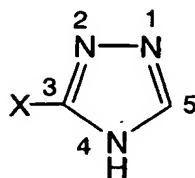
さらに、上記含窒素複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると得られる第3および第4の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）の架橋時の引張強度がより高くなり、機械的強度がより向上するため好ましい。
20

上記含窒素複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。

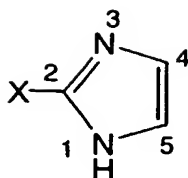
このような含窒素複素環としては、具体的には、例えば、ピロロリン、ピロリ
ドン、オキシインドール（2-オキシインドール）、インドキシル（3-オキシ
インドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、
5 β -イソインジゴ、モノポルフィリン、ジポルフィリン、トリポルフィリン、ア
ザポルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロポルフィリン、クロロフ
イル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾ
ール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾ
リン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、
10 ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロー
ール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシシルインドール、カルバゾール、
フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール、チアゾール、
イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキ
サトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオ
15 キサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベン
ゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、
ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナント
リジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、
キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミ
20 ン、アデニン、グアニン、チミン、シトシンおよびこれらの誘導体等が挙げられ
る。これらのうち、特に含窒素5員環については、下記の化合物、下記式（2
2）で表されるトリアゾール誘導体および下記式（23）で表されるイミダゾー

ル誘導体が好ましく例示される。また、これらは上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。





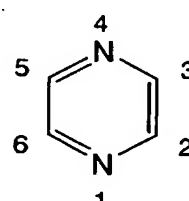
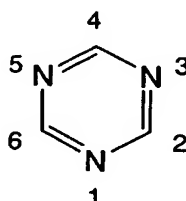
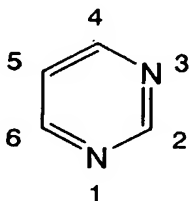
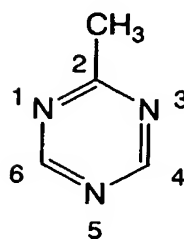
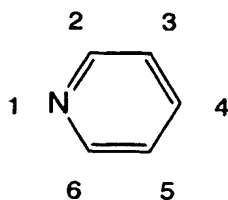
(22)



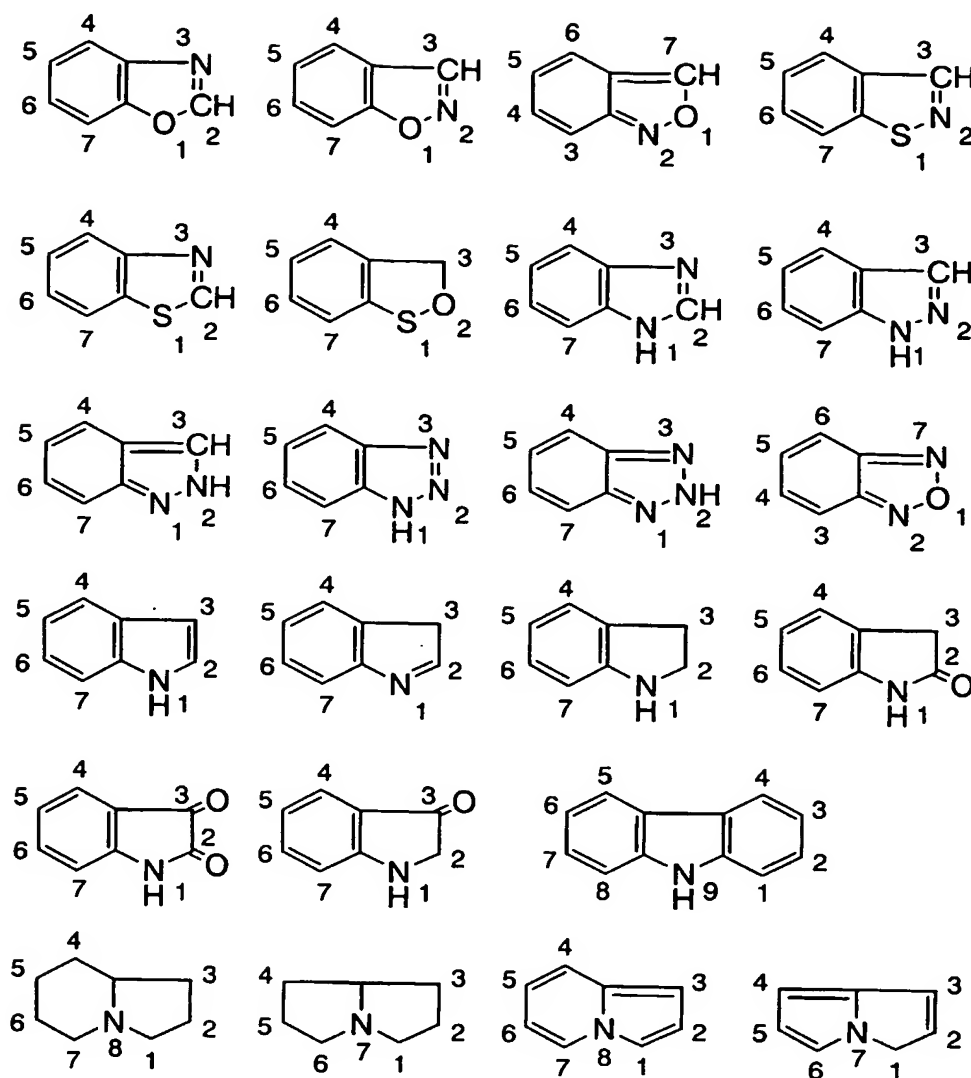
(23)

式中、置換基Xは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、上記式(7)の置換基A²と基本的に同様である。

また、含窒素6員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これらについても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。



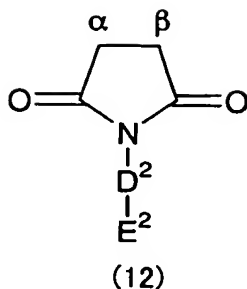
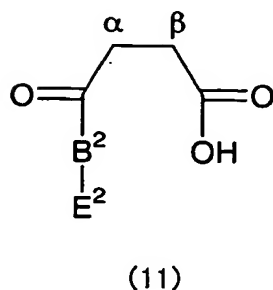
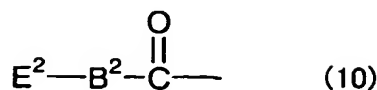
また、上記含窒素複素環とベンゼン環または含窒素複素環同士が縮合したものも用いることができ、具体的には、下記の縮合環が好適に例示される。これらの縮合環についても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素原子が付加または脱離されたものであってもよい。



このような含窒素複素環のうち、トリアゾール環、ピリジン環、チアジアゾール環およびイミダゾール環であることが、得られる第3および第4の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）のリサイクル性、圧縮永久歪、機械的強度および硬度に優れるため好ましい。

第3の態様の熱可塑性エラストマーは、上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合、該含窒素複素環を含有する側鎖を、下記式（10）で表される構造を含有する側鎖として有していることが好ましく、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式（11）または（12）で表される構造を含有する側鎖として有してい

ることがより好ましい。



式中、 E^2 は含窒素複素環であり、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

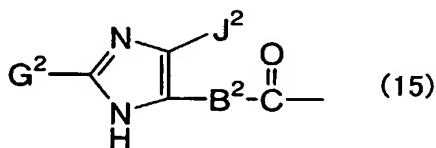
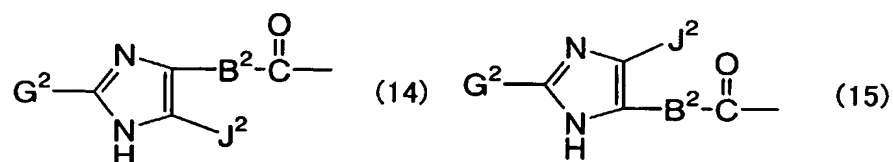
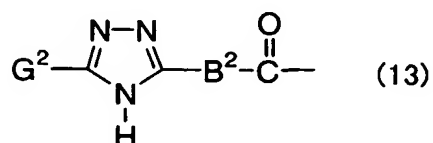
ここで、含窒素複素環 E^2 は、具体的には、上記で例示した含窒素複素環が挙げられる。

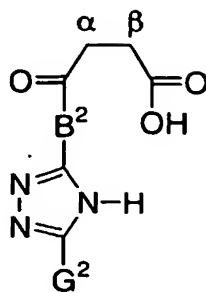
また、置換基 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に、上記式 (7) の置換基 B^2 と基本的に同様である。

ただし、上記式 (12) における置換基 D^2 は、単結合；酸素原子、アミノ基 NR' またはイオウ原子を含んでもよい炭素数 1～20 のアルキレン基またはアラルキレン基のイミド窒素と共役系を形成するものであることが好ましく、単結合であることが特に好ましい。すなわち、上記式 (12) のイミド窒素とともに、酸素原子、アミノ基 NR' またはイオウ原子を含んでもよい炭素数 1～20 のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成するのが好ましく、上記式 (12) のイミド窒素に含窒素複素環が直接結合する (単結合) のが特に好まし

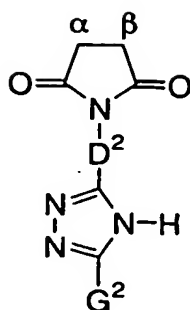
い。

また、第3の態様の熱可塑性エラストマーは、上記含窒素複素環を含有する側鎖としてトリアゾール環またはイミダゾール環を含有する側鎖を有する場合、該含窒素複素環を含有する側鎖を、下記式(13)または下記式(14)、もしくは(15)で表される構造を含有する側鎖として有していることが好ましく、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式(16)もしくは(17)または下記式(18)～(21)のいずれかで表される構造を含有する側鎖として有していることがより好ましい。

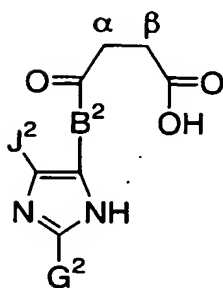




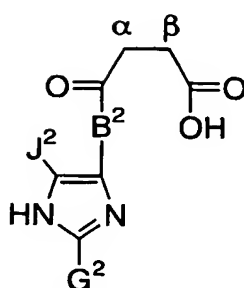
(16)



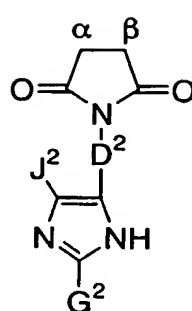
(17)



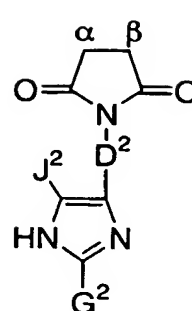
(18)



(19)



(20)



(21)

式中、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、 G^2 および J^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基である。

ここで、置換基 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に、上記式 (10)～(12) の置換基 B^2 および D^2 と基本的に同様である。

また、置換基 G^2 および J^2 としては、具体的には、例えば、水素原子；上記式 (7) の置換基 A^2 として例示したメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基などの直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチ

ル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基（*o*-、*m*-、*p*-）、ジメチルフェニル基、メシチル基などのアリール基；等が挙げられ、それぞれ同一であつても異なつていてもよい。

また、上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合、該含窒素複素環を含有する側鎖は、上記式（7）あるいは上記式（8）または（9）で表される構造を含有する側鎖と合計して、上記エラストマー性ポリマーを構成する単量体100モル%に対して0.1～50モル%の割合（導入率）で導入されていることが好ましく、側鎖へのこれらの導入比（含窒素複素環を含有する側鎖／上記式（7）あるいは上記式（8）または（9）で表される構造を含有する側鎖）が、1／99～99／1であることがより好ましく、10／90～90／10であることがさらに好ましい。

導入率および導入比がこの範囲であれば、上述した「架橋時の引張強度が高く、リサイクル性にも優れ、さらに、圧縮永久歪が良好となる」特性を保持しつつ、引張強度等の機械的強度をさらに向上させ、また導入される含窒素複素環に由来する熱可塑性エラストマー（組成物）の着色も抑制することができるため好ましい。

第3の態様の熱可塑性エラストマーは、そのガラス転移点が25℃以下であるのが好ましく、該熱可塑性エラストマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の熱可塑性エラストマーを併用する場合はガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であるのが好ましい。ガラス転移点が25℃以下であれば、

成形物が室温でゴム状弾性を示す。

第3の熱可塑性エラストマーを製造する本発明の第5の態様に係る熱可塑性エラストマーの製造方法（以下、単に「第5の態様の製造方法」という。）は特に限定されず、通常の方法を選択することができ、具体的には、環状酸無水物基を
5 側鎖に含有するエラストマー性ポリマーにイミノ基を導入しうる化合物を反応させる反応工程（以下、単に「反応工程A」という。）を具備する製造方法であることが好ましい。

また、第3の態様の熱可塑性エラストマーが上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合は、第5の態様の製造方法は、上記反応工程Aと、環状酸無水物基
10 を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーに含窒素複素環を導入しうる化合物を反応させる反応工程（以下、単に「反応工程B」という。）とを具備する製造方法であることが好ましい。なお、上記反応工程Bは、反応工程Aと同時に行う工程として具備するものであっても、または反応工程Aの前工程もしくは後工程として具備するものであってもよいが、反応工程Aの前工程として具備しているこ
15 とが好ましい。

ここで、「環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマー」とは、主鎖を形成する原子に環状酸無水物基が化学的に安定な結合（共有結合）をしているエラストマー性ポリマーのことをいい、上記エラストマー性ポリマーと環状酸無水物基を導入しうる化合物とを反応させることにより得られるものである。
20 環状酸無水物基を導入しうる化合物としては、具体的には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物が挙げられる。

環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーは、通常行われる方法、例えば、上記エラストマー性ポリマーに、通常行われる条件、例えば、加熱下での攪拌等により環状酸無水物をグラフト重合させる方法で製造してもよく、また市販品を用いてもよい。

- 5 市販品としては、第1の態様の熱可塑性エラストマーを得る製造方法において「カルボニル含有基変性エラストマー」として例示したものが挙げられる。

- イミノ基を導入しうる化合物は、複素環等の環状化合物の一部を構成しないイミノ基と、その他の活性水素基（例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等）とを分子内に有する化合物であれば特に限定されず、その具体例としては、N-メチルアミノエタノール、N-エチルアミノエタノール、N-n-プロピルアミノエタノール、N-n-ブチルアミノエタノール、N-n-ペンチルアミノエタノール、N-n-ヘキシルアミノエタノール、N-n-ヘプチルアミノエタノール、N-n-オクチルアミノエタノール、N-n-ノニルアミノエタノール、N-n-デシルアミノエタノール、N-n-ウンデシルアミノエタノール、N-n-ドデシルアミノエタノール、N-(2-エチルヘキシル)アミノエタノール、N-メチルアミノプロパノール、N-メチルアミノブタノールなどのアルキルアミノアルコール類；N-フェニルアミノエタノール、N-トルイルアミノエタノール、N-フェニルアミノプロパノール、N-フェニルアミノブタノールなどの芳香族アミノアルコール類；N-メチルアミノエタンチオール、N-エチルアミノエタンチオール、N-n-プロピルアミノエタンチオール、N-n-ブチルアミノエタンチオール、N-メチルアミノプロパンチオール、N-メチルアミノブタンチオールなどのアルキルアミノチオール類；N-フェニルアミノエタンチオール、
- 10
- 15
- 20

N-トルイルアミノエタンチオール、N-フェニルアミノプロパンチオール、N-フェニルアミノブタンチオールなどの芳香族アミノチオール類；N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-n-プロピルエチレンジアミン、N-メチルプロパンジアミン、N-エチルプロパンジアミン、N-メチルブタンジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミンなどのアルキルジアミン類；N-フェニルエチレンジアミン、N-フェニルプロパンジアミン、N-フェニルブタンジアミン、N, N'-ジフェニルエチレンジアミンなどの芳香族ジアミン類；等が挙げられる。

これらのうち、N-n-ブチルアミノエタノール、N-n-オクチルアミノエタノール、N-n-ドデシルアミノエタノールであることが好ましい。

上記反応工程Aは、イミノ基を導入しうる化合物と、環状酸無水物基を側鎖に含有する上記エラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが化学結合しうる温度（例えば、80～200℃）で反応（環状酸無水物基を開環）させる工程である。この反応により、得られる第3の態様の熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式（8）または（9）で表される構造を含有することになる。

また、イミノ基を導入しうる化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無水物基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、環状酸無水物基100モル%に対して1モル%以上が好ましく、50モル%以上であるのがより好ましく、80モル%以上であるのが特に好ましい。この範囲であれば、高物性（例えば、破断特性）が十分に発現する。圧縮永久歪に優れる点で、環状酸無水物基の全量（100モル%）を、イミノ基を導入しうる化合物と反応

させるのが特に好ましい。

含窒素複素環を導入しうる化合物としては、上記で例示した含窒素複素環そのものであってもよく、無水マレイン酸等の環状酸無水物基と反応する置換基（例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等）を有する含窒素複素環であってもよい。

- 5 上記反応工程Bは、含窒素複素環を導入しうる化合物と、環状酸無水物基を側鎖に含有する上記エラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが化学結合しうる温度（例えば、80～200℃）で反応（環状酸無水物基を開環）させる工程である。この反応により、得られる第3の態様の熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式（11）または（12）で表される構造を含有する
- 10 ことになる。

- また、上記反応工程Bは、第3の態様の熱可塑性エラストマーが上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合において必要になる工程であって、上述したように、上記反応工程Aの先工程であることが好ましい。この場合、含窒素複素環を導入しうる化合物は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に含有する環状酸無
- 15 水物基の一部と反応させればよい。一部とは、環状酸無水物基100モル%に対して1～99モル%が好ましく、1～90モル%がより好ましく、50～90モル%であることがさらに好ましい。この範囲であれば、含窒素複素環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度等の機械的強度がより高まる。

- 上記の製造方法においては、熱可塑性エラストマーの側鎖の各基（構造）、すなわち、未反応の環状酸無水物基、上記式（8）、（9）、（11）および（12）で表される構造は、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。
- 20

第3の態様の熱可塑性エラストマーが上記含窒素複素環を含有する側鎖を有する場合の含窒素複素環の結合位置について説明する。なお、含窒素複素環を便宜上「含窒素 n 員環化合物 ($n \geq 3$)」とする。

以下に説明する結合位置（「1～ n 位」）は、IUPAC命名法に基づくものである。例えば、非共有電子対を有する窒素原子を3個有する化合物の場合、IUPAC命名法に基づく順位によって結合位置を決定する。具体的には、上記で例示した5員環、6員環および縮合環の含窒素複素環に結合位置を記した。

第3の態様の熱可塑性エラストマーでは、直接または有機基を介して共重合体と結合する含窒素 n 員環化合物の結合位置は特に限定されず、いずれの結合位置（1位～ n 位）でもよい。好ましくは、その1位または3位～ n 位である。

含窒素 n 員環化合物に含まれる窒素原子が1個（例えば、ピリジン環等）の場合は、分子内でキレートが形成されやすく組成物としたときの引張強度等の物性に優れるため、3位～($n-1$)位が好ましい。

含窒素 n 員環化合物の結合位置を選択することにより、熱可塑性エラストマーは、該熱可塑性エラストマー同士の間で、水素結合、イオン結合、配位結合等による架橋が形成されやすく、リサイクル性に優れ、機械的強度に優れる。

次に、第2の態様の熱可塑性エラストマー組成物および第4の態様の熱可塑性エラストマー組成物について説明する。以下、これらの組成物を区別して説明する必要のない場合は、これらをまとめて「本発明の熱可塑性エラストマー組成物」といい、また同様に、第1の態様の熱可塑性エラストマーおよび第3の態様の熱可塑性エラストマーを区別して説明する必要のない場合は、これらをまとめて「本発明の熱可塑性エラストマー」という。

本発明の第2の態様に係る熱可塑性エラストマー組成物は、上述したように、第1の態様の熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマー組成物である。

本発明の第4の態様に係る熱可塑性エラストマー組成物は、上述したように、
5 第3の態様の熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマー組成物である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、本発明の熱可塑性エラストマーは、1種単独で含有されても2種以上を含有されてもよい。2種以上を含有する場合の各熱可塑性エラストマーの混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー組
10 成物が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、本発明の熱可塑性エラストマーの他に、さらに、補強剤としてカーボンブラックおよび／またはシリカを含有するのが好ましい。

15 カーボンブラックの種類は、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましい。

20 カーボンブラックの含有量（カーボンブラック単独で用いる場合）は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であり、好ましくは10～100質量部であり、より好ましくは20～80質量部である。

シリカは、特に限定されず、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、けいそう土等が挙げられ、その含有量（シリカ単独で用いる場合）は本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であり、好ましくは10～100質量部であり、より好ましくは20～80質量部である。これらのうち、沈降シリカが好ましい。

補強剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤を併用できる。シランカップリング剤としては、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（Si69）、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド（Si75）、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、後述するアミノシラン化合物も用いることができる。

カーボンブラックおよびシリカを併用する場合の含有量（カーボンブラックおよびシリカの合計量）は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であり、好ましくは10～100質量部であり、より好ましくは20～80質量部である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマー、カーボンブラックおよびシリカ以外の補強剤（充填剤）、アミノ基を導入してなる充填剤（以下、単に「アミノ基導入充填剤」という。）、該アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物、金属元素を含む化合物（以下、単に「金属塩」という。）、無水マ
レイン酸変性ポリマー、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラー等の各種添加剤等

を含有することができる。

これらの各種添加剤等は、一般に用いられるものを使用することができ、以下に具体的に、その一部を例示するが、これら例示したものに限られない。

- 本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマーは、上述した理由と同様にガラス転移温度が25℃以下のポリマーであることが好ましく、特に、本発明の熱可塑性エラストマーの主鎖として用いるもののうちの何れかであることが好ましい。具体的には、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエングム（BR）、1, 2-ブタジエングム、スチレン-ブタジエングム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエングム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエングム（EPDM）、エチレン-プロピレングム（EPM）、エチレン-アクリルゴム（AEM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）等が挙げられ、特に、IIR、EPM、EBMの不飽和結合を有さないポリマーまたは不飽和結合の少ないポリマー（例えば、EPDM）が好ましい。また、水素結合可能な部位を有するポリマーも好ましく、例えば、ポリエステル、ポリラクトン、ポリアミド等が挙げられる。

また、本発明において、本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマーは、1種または2種以上を含有させてもよく、該ポリマーの含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～100質量部であることが好ましく、1～50質量部であることがより好ましい。

- カーボンブラックおよびシリカ以外の補強剤としては、具体的には、例えば、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレイ、カオリ

ンクレー、焼成クレー等が挙げられる。これらの補強剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、10～100質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましい。

上記アミノ基導入充填剤の基体となる充填剤（以下、単に「基体となる充填剤」という場合がある。）としては、例えば、上記架橋ゴムに所望により添加することができるとして例示した充填剤が挙げられ、アミノ基の導入のしやすさ、導入割合（導入率）の調整等が容易である観点から、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウムであることが好ましく、シリカであることがより好ましい。

上記基体となる充填剤に導入されるアミノ基（以下、単に「アミノ基」という場合がある。）は、特に限定されず、その具体例としては、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素環を構成するアミノ基、これらアミノ基の複数の混合アミノ基等が挙げられる。

ここで、本発明において、脂肪族アミン化合物に有するアミノ基を脂肪族アミノ基、芳香族アミン化合物に有する芳香族基に結合したアミノ基を芳香族アミノ基、複素環アミン化合物に有するアミノ基を複素環アミノ基という。

これらのうち、本発明の熱可塑性エラストマーとの相互作用を適度に形成し、該熱可塑性エラストマー中に効果的に分散可能であるという観点から、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましい。

上記アミノ基の級数は、特に限定されず、1級（ $-NH_2$ ）、2級（イミノ基、 $>NH$ ）、3級（ $>N-$ ）または4級（ $>N^+<$ ）のいずれであってもよい。

上記アミノ基が1級であると、本発明の熱可塑性エラストマーとの相互作用が

強くなる傾向があり、組成物を調製する際の条件等によってはゲル化する場合がある。一方、上記アミノ基が3級であると、本発明の熱可塑性エラストマーとの相互作用が弱くなる傾向があり、組成物としたときの圧縮永久歪等の改善効果が小さい場合がある。

- 5 このような観点から、上記アミノ基の級数は、1級または2級であることが好ましく、2級であることがより好ましい。

すなわち、上記アミノ基としては、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが特に好まし

- 10 い。

上記アミノ基は、上記基体となる充填剤の表面に少なくとも1つ有すればよいが、組成物としたときの圧縮永久歪等の改善効果に優れる観点から、複数有することが好ましい。

- 15 上記アミノ基を複数有する場合は、複数のアミノ基のうち少なくとも1つは複素環アミノ基であることが好ましく、さらに1級または2級のアミノ基（脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素環アミノ基）を有することがより好ましい。

また、上記アミノ基は、組成物に要求される物性に応じてアミノ基の種類および級数を任意に調整できる。

- 20 上記アミノ基導入充填剤は、上記基体となる充填剤に、上記アミノ基を導入して得られる。

上記アミノ基を導入する方法は、特に限定されず、その具体例としては、一般的に各種充填剤、補強剤等に用いられる表面処理法（例えば、表面改質法、表面

被覆法等)が挙げられる。好ましい方法としては、上記基体となる充填剤と反応可能な官能基およびアミノ基を有する化合物を該充填剤に反応させる方法(表面改質法)、アミノ基を有するポリマーで上記基体となる充填剤の表面をコーティングする方法(表面被覆法)、または、充填剤の合成過程においてアミノ基を有する化合物等を反応させる方法等が挙げられる。

上記アミノ基導入充填剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

上記アミノ基導入充填剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1~200質量部であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることが特に好ましい。

上記アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物について説明する。

上記アミノ基含有化合物中のアミノ基は、上記アミノ基導入充填剤において説明したものと基本的に同様であり、また、該アミノ基の含有数は1個以上であれば特に限定されず、2個以上であることが本発明の熱可塑性エラストマーと2以上の架橋結合を形成することができ、物性の改善効果に優れるため好ましい。

上記アミノ基含有化合物中のアミノ基の級数は特に制限されず、上記アミノ基導入充填剤におけるアミノ基と同様、1級($-NH_2$)、2級(イミノ基、 $>N$ H)、3級($>N-$)または4級($>N^+<$)のいずれであってもよく、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に要求されるリサイクル性、圧縮永久歪、機械的強度および硬度等の物性に応じて任意に選択できる。2級アミノ基を選択すると

機械的強度に優れる傾向があり、3級アミノ基を選択するとリサイクル性に優れる傾向がある。特に、2級アミノ基を2つ有すると、得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物のリサイクル性と圧縮永久歪に優れ、かつ両物性のバランスにも優れるため好ましい。

- 5 また、上記アミノ基含有化合物が、2個以上のアミノ基を含有する場合においては、該アミノ基含有化合物中における1級アミノ基数が2個以下となるようにすることが好ましく、1個以下とすることがより好ましい。1級アミノ基を3個以上有すると、該アミノ基および本発明の熱可塑性エラストマー中の官能基（特に、カルボニル含有基であるカルボキシ基）によって形成される（架橋）結合が
- 10 強固になり、優れたリサイクル性を損なう場合がある。

つまり、本発明の熱可塑性エラストマー中の官能基と上記アミノ基含有化合物中のアミノ基との結合力等を勘案してアミノ基の級数、数およびアミノ基含有化合物の構造を適宜調整、選択することができる。

- このようなアミノ基含有化合物としては、具体的には、N, N' -ジメチルエ
- 15 チレンジアミン、N, N' -ジエチルエチレンジアミン、N, N' -ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N' -ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' -ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' -ジイソプロピル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' -ジメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、N, N' -ジエチル-1, 6-ヘキサンジアミン、N, N', N' -トリメチルビス（ヘキサメチレン）
- 20 ス（ヘキサメチレン）トリアミンなどの2級の脂肪族ジアミン；テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミンなどの3級の脂肪族ジアミン；アミノトリアゾール、アミノピリジンなどの芳香族1級アミンと複素環状アミンとを含むポリアミン；

ドデシルアミンなどの直鎖アルキルモノアミン；ジピリジルなどの3級複素環状ジアミン；等が、圧縮永久歪、機械的強度等の改善効果が高い理由から好適に例示される。

これらのうち、2級の脂肪族ジアミン、芳香族1級アミンと複素環状アミンを含むポリアミンまたは3級複素環状ジアミンがより好ましい。

これらの例示以外にも、上記アミノ基含有化合物としては、アミノ基を有する高分子化合物を用いることができる。

アミノ基を有する高分子化合物は、特に限定されず、その具体例としては、ポリアミド、ポリウレタン、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアミノスチレン、アミノ基含有ポリシロキサン等のポリマー、または、各種ポリマーをアミノ基を持つ化合物で変性したポリマー等が挙げられる。

これらのポリマーの平均分子量、分子量分布、粘度等の物性は、特に限定されず、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の物性とすることができる。

また、アミノ基を有する高分子化合物は、アミノ基を有する縮合性または重合性の化合物（モノマー）を重合（重付加、重縮合）させたポリマーであることが好ましく、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物の単独縮合体または該シリル化合物とアミノ基を有さないシリル化合物との共縮合体であるアミノ基を有するポリシロキサンであることが、入手が容易で製造しやすく、分子量の調整、アミノ基の導入率の調整等が容易であるためより好ましい。

加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物は、特に限定されず、例

例えば、アミノシラン化合物が挙げられ、具体的には、 γ -アミノプロピルトリメ
トキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメ
チルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミ
ノ-3, 3-ジメチルブチルトリメトキシシラン（以上、日本ユニカー社製）な
5 どの脂肪族1級アミノ基を有するアミノシラン化合物；N, N-ビス〔（3-トリ
メトキシシリル）プロピル〕アミン、N, N-ビス〔（3-トリエトキシシリ
ル）プロピル〕アミン、N, N-ビス〔（3-トリプロポキシシリル）プロピ
ル〕アミン（以上、日本ユニカー社製）、3-（n-ブチルアミノ）プロピルト
リメトキシシラン（Dynasilane 1189（デグサヒュルス社製））、
10 N-エチル-アミノイソブチルトリメトキシシラン（Silquest A-L
ink 15 silane、OSiスペシャリティーズ社製）などの脂肪族2
級アミノ基を有するアミノシラン化合物；N- β （アミノエチル） γ -アミノプロ
ピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルト
リメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシ
15 ラン（日本ユニカー社製）などの脂肪族1級および2級アミノ基を有するアミノ
シラン化合物；N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユ
ニカー社製）などの芳香族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物；イミダゾ
ールトリメトキシシラン（ジャパンエナジー社製）、アミノトリアゾールとエポ
キシシラン化合物またはイソシアネートシラン化合物等とを触媒の存在下または
20 非存在下、室温以上の温度で反応させて得られるトリアゾールシランなどの複素
環アミノ基を有するアミノシラン化合物；等が挙げられる。

これらのうち、圧縮永久歪等の物性の改善効果が高い観点から、上記した、脂

脂肪族 1 級アミノ基を有するアミノシラン化合物、脂肪族 2 級アミノ基を有するアミノシラン化合物および脂肪族 1 級および 2 級アミノ基を有するアミノシラン化合物のアミノアルキルシラン化合物であることが好ましい。

アミノ基を有さないシリル化合物は、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物と異なる化合物であってアミノ基を含まない化合物であれば、特に
5 限定されず、その具体例としては、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物等が挙げられる。これらのうち、入手が容易で取り扱いやすく、得られる共縮合体の物性に優れる観点から、アルコキシシラン化合物が好ましい。

アルコキシシラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラメトキシシラン、
10 テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

ハロゲン化シラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラクロロシラン、
15 ビニルトリフルオロシラン等が挙げられる。

これらのうち、安価で取扱い等が安全である観点から、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランが好ましい。

加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物およびアミノ基を有さないシリル化合物は、1 種単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

20 このようなアミノ基を有する高分子化合物は、1 種単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。2 種以上を併用する場合の混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に要求さ

れる物性等に応じて任意の比率とすることができる。

また、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、上記アミノ基含有化合物と同様、本発明の熱可塑性エラストマーの側鎖に対する該化合物中の窒素原子数（当量）で規定することもできるが、該高分子化合物の構造、分子量等により該

5 熱可塑性エラストマーとの相互作用を有効に形成できないアミノ基が存在する場合がある。

そのため、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが特に好ましい。

10 上記金属塩は、金属元素を少なくとも1つ含む化合物であれば特に限定されず、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましい。

上記金属塩としては、具体的には、例えば、これらの1種以上の金属元素を含む

15 むギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、（メタ）アクリル酸塩等の不飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド（炭素数1～12のアルコールとの反応物）、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体等が挙げられる。

ここで、「ジケトンとの錯体」とは、例えば、1,3-ジケトン（例えば、アセチルアセトン）等が金属原子に配位した錯体をいう。

20

これらのうち、得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪がより改善される観点から、金属元素としてはTi、Al、Znが好ましく、金属

塩としてはこれらの酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド（炭素数1～12のアルコールとの反応物）、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体が好ましく、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド（炭素数1～12のアルコールとの反応物）、ジケトンとの錯体が特に好ましい。

上記金属塩は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

上記金属塩の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマーに含有するカルボニル基に対して、0.05～3.0当量であることが好ましく、0.1～2.0当量であることがより好ましく、0.2～1.0当量であることが特に好ましい。上記金属塩の含有量がこの範囲であれば、得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪、機械的強度および硬度等の物性が改善されるため好ましい。

また、上記金属塩は、その金属のとりうるすべての水酸化物、金属アルコキシド、または、カルボン酸塩等を用いることができる。例えば、水酸化物を例にとると、金属が鉄の場合は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をそれぞれ単独で用いても、混合して用いてもよい。

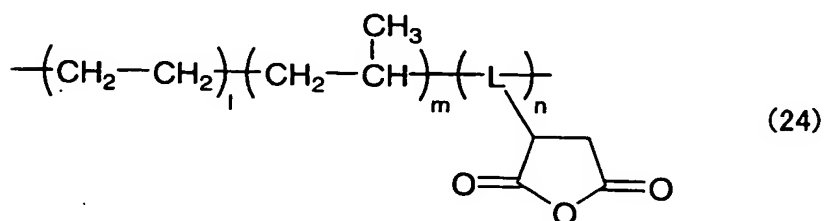
さらに、上記金属塩は、上述したように、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲でこれら以外の金属元素を含有してもよい。これら以外の金属元素

の含有率は、特に限定されないが、例えば、上記金属塩中の全金属元素に対して、1～50モル%であることが好ましい。

上記無水マレイン酸変性ポリマーは、上記エラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性して得られるポリマーのことであり、該無水マレイン酸変性ポリマーの側鎖は、無水マレイン酸残基および含窒素複素環以外の官能基を有していてもよいが、無水マレイン酸残基のみを有していることが好ましい。

上記無水マレイン酸残基は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖または末端に導入（変性）され、該エラストマー性ポリマーの主鎖に導入されることはない。また、上記無水マレイン酸残基は、環状酸無水物基であり、環状酸無水物基（部分）が開環することもない。

したがって、上記無水マレイン酸変性熱可塑性ポリマーとしては、例えば、下記式（24）のように、無水マレイン酸のエチレン性不飽和結合部分がエラストマー性ポリマーと反応して得られる、側鎖に環状酸無水物基を有し含窒素複素環を有しない熱可塑性のエラストマーが挙げられ、その具体例としては、上記した環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーで例示したものが挙げられる。



式中、Lはエチレン残基またはプロピレン残基であり、l、mおよびnはそれぞれ独立に0、1～80の数を表す。

無水マレイン酸変性量は、優れたリサイクル性を損なわず、圧縮永久歪を改善

できる観点から、上記エラストマー性ポリマーの主鎖部分100モル%に対して、好ましくは0.1～50モル%であり、より好ましくは0.3～30モル%であり、特に好ましくは0.5～10モル%である。

上記無水マレイン酸変性ポリマーは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量がこの範囲であれば、得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物の加工性および機械的強度が改善されるため好ましい。

なお、本発明の熱可塑性エラストマーの製造時、具体的には、上記反応工程AまたはBにおいて、未反応物として環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーが残存する場合は、残存するカルボニル含有基変性エラストマーを除去せずに、そのまま本発明の熱可塑性エラストマー組成物に含有させることもできる。

老化防止剤としては、具体的には、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）等が挙げられる。

顔料としては、具体的には、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガ

ラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられる。

可塑剤としては、具体的には、例えば、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等が挙げられる。

揺変性付与剤としては、具体的には、例えば、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。

難燃剤としては、具体的には、例えば、TCP等のリン系、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

溶剤としては、具体的には、例えば、ヘキサン、トルエンなどの炭化水素系；テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系；酢酸エチルなどのエステル系；等が挙げられる。

界面活性剤（レベリング剤）としては、具体的には、例えば、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

脱水剤としては、具体的には、例えば、ビニルシラン等が挙げられる。

防錆剤としては、具体的には、例えば、ジンクホスフェート、タンニン酸誘導

体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。

接着付与剤としては、具体的には、例えば、公知のシランカップリング剤、アルコキシシリル基を有するシラン化合物、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等が挙げられる。より具体的には、例えば、トリメトキシビニルシラン、5 ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第４級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

10 可塑剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、１～３０質量部であることがより好ましい。その他の添加剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー１００質量部に対して、０．１～１０質量部であることが好ましく、１～５質量部であることがより好ましい。

15 本発明の熱可塑性エラストマーは自己架橋できるものもあるが、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等を併用することもできる。

加硫剤としては、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の加硫剤が挙げられる。

20 イオウ系加硫剤としては、具体的には、例えば、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

有機過酸化物系の加硫剤としては、具体的には、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が挙げられる。

その他として、酸化マグネシウム、リサージ(酸化鉛)、*p*-キノンジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノン、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリン等が挙げられる。

加硫助剤としては、具体的には、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、アミン類；アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸などの脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛などの脂肪酸亜鉛；等が挙げられる。

加硫促進剤としては、具体的には、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)などのチウラム系；ヘキサメチレンテトラミンなどのアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジンなどのグアニジン系；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルファイド(DM)などのチアゾール系；*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、*N*-*t*-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

加硫遅延剤としては、具体的には、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチ

ル酸、アセチルサリチル酸などの有機酸；N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニル-β-ナフチルアミン、N-ニトロソトリメチルジヒドロキノリンの重合体などのニトロソ化合物；トリクロルメラニンなどのハロゲン化物；2-メルカプトベンツイミダゾール；N-(シクロヘキシルチオ)フタリイミド（サントガードPVI）；等が挙げられる。

これら加硫剤等の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、本発明の熱可塑性エラストマーに、必要に応じて上記添加剤等を添加し、公知の方法を用いることにより製造することができ、

具体的には、本発明の熱可塑性エラストマーと、必要に応じて含有してもよい上記各種添加剤等とを、混練機（例えば、ロール、ニーダー、万能攪拌機、二軸混練押出機、バンバリーミキサー等）を用いて混練することにより製造する方法等が例示される。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を（加硫剤により）永久架橋させる場合の硬化条件は、配合する各種成分等に応じて適宜選択することができ、特に限定されない。例えば、130～200℃の温度で、5～30分で硬化させる硬化条件が好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物（以下、これらをまとめて「本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）」という。）は、約80～300℃に加熱することにより三次元の架橋結合（架橋構造）が解離して軟化し、流動性が付与される。これは、分子間または分子内で形成されている側

鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。

軟化し、流動性が付与された本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）を約 80℃以下に放置にすると、解離した三次元の架橋結合（架橋構造）が再び結合して硬化する。この繰り返しにより、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）は
5 リサイクル性が発現する。

本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）は、例えば、ゴム弾性を活用して種々のゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤として、またはこれに含ませる添加剤として使用すると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができるので好ましい。特に、本発明の熱可塑性エラストマー（組成
10 物）は、自動車周り等により好適に用いることができる。

上記自動車周りとしては、具体的には、例えば、タイヤのトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、アンダートレッド、ベルト部などのタイヤ各部；外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウ
15 ェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト））、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネルなどの内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエーターホース、ブレーキホース；
20 クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガスケット、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシールなどの潤滑油系部品；燃料ホース、エミッションコントロールホース、

インレットフィルターホース、タイヤフラム類などの燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウントなどの防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツなどのブーツ類；A/Cホース、A/Cシールなどのエアコンデショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルトなどのベルト部品；ウィンドシールドシーラー、ビニルプラスチゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラーなどのシーラー類；等が挙げられる。

また、ゴムの改質剤として、例えば、流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。

- 10 さらに、本発明の熱可塑性エラストマーとカーボンブラックおよび／またはシリカ等とを含む本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、引張強度、引裂き強度、曲げ強度が改善され、特にタイヤ、ホース、ベルト、チューブ、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防眩材、医療用ゴム（シリンジガasket、チューブ、カテーテル）、ガasket（家電用、建築
- 15 用）、アスファルト改質剤、ホットメルト接着剤、ブーツ類、グリップ類、玩具、靴、サンダル、キーパッド、ギア、ペットボトルキャブライナー等の用途に好適に用いられる。

- 本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）は、従来の熱可塑性エラストマーに比して、同等程度のリサイクル性および機械的特性を保持しつつ、圧縮永久歪に
- 20 優れるため、上記で例示した用途の中でも、リサイクル性と圧縮永久歪が特に要求される用途に好適に用いられる。

実施例

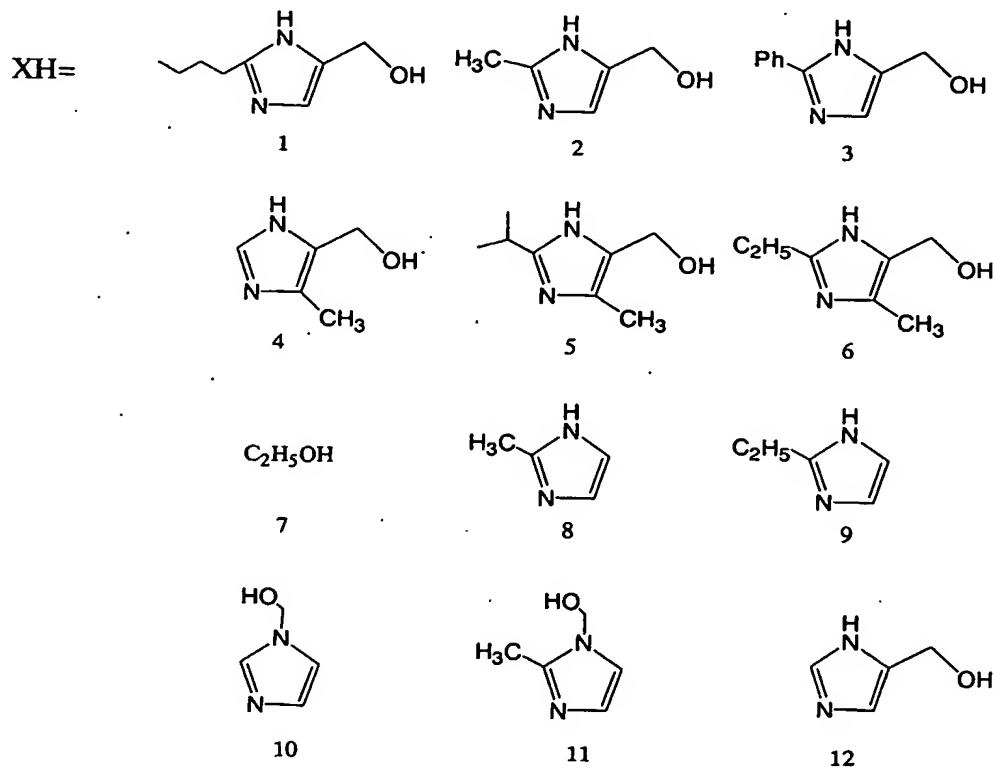
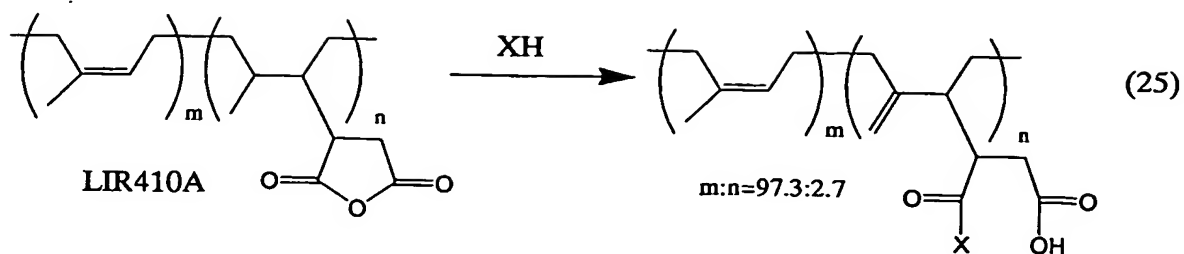
以下、実施例を挙げて第1および第2の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

5 （実施例1～6、比較例1～6）

無水マレイン酸変性率2.7モル%の液状化イソプレングム（LIR-410 A、クラレ（株）製）20g（無水マレイン酸骨格10.29mmol）に、下記の式（25）に示した種々の化合物（化合物1～12）を、主鎖に導入された無水マレイン酸に対して、等量（10.29mmol）添加し、ナスフラスコ中
10 に投入し、オイルバス中でメカニカルスターラーを用いて攪拌し、下記第1表に示す反応条件で反応させた。

反応物として得られた熱可塑性エラストマーは、NMRおよびIRにより、その構造を確認した。

上記で得られた実施例1～6および比較例1～6の熱可塑性エラストマーの、
15 反応状態、粘度およびリサイクル性を下記の評価方法で評価し、その結果を下記第1表に示す。



第1表

	化合物	反応温度	反応時間	状態	粘度上昇	リサイクル性
実施例 1	1	180℃	1時間	○	◎	○
実施例 2	2	180℃	1時間	○	◎	○
実施例 3	3	180℃	1時間	○	◎	○
実施例 4	4	180℃	1時間	△	◎	○
実施例 5	5	180℃	1時間	○	◎	○
実施例 6	6	180℃	1時間	○	◎	○
比較例 1	7	100℃	1時間	◎	×	○
比較例 2	8	150℃	1時間	◎	×	○
比較例 3	9	150℃	1時間	◎	×	○
比較例 4	10	180℃	1時間	◎	△	○
比較例 5	11	180℃	1時間	◎	△	○
比較例 6	12	180℃	1時間	×	◎	○

<状態>

実施例 1～6 および比較例 1～6 の熱可塑性エラストマーの合成（混練）中の状態を、目視にて観察し、均一に混練されているものを「◎」、ほぼ均一に混練されているものを「○」、一部ゲル化しているがほぼ均一に混練されているものを「△」とし、ゲル化し均一に混練されないものを「×」とする。

本発明においては、均一に混練されるのが好ましく、製造上、特に問題が生じない「△」以上であるのが好ましい。

<粘度>

実施例 1～6 および比較例 1～6 の熱可塑性エラストマーの製造前後の粘度変化を観察した。すなわち、無水マレイン酸変性イソプレンゴム（LIR-4104）に化合物 1～12 を添加したときの粘度（25℃）と、これらを反応させた後の粘度（25℃）を混練状態から目視で判断した。反応後の混練物（熱可塑性エラストマー）の粘度上昇の程度により、以下の評価とした。液状のまま（架橋密度低い）であれば「×」、粘度上昇が低いときは「△」、粘度上昇が高い（架橋密度高い）ときは「○」、粘度上昇が非常に高いときは「◎」とした。本発明においては、製造後に、水素結合が形成されることから、粘度が上昇するのが好ましく、「○」以上がより好ましい。

<リサイクル性の評価>

リサイクル性の評価は、上記各熱可塑性エラストマーを 120℃で 10 分間加熱して流動性が確認できた場合「○」とした。

（実施例 7～12、比較例 7, 8）

無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体（EPM）（DSM社製、

試作品、エチレン含有量60モル%、無水マレイン酸変性率0.8モル%、重量平均分子量90000) 120g (無水マレイン酸骨格26.9mmol) または、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体 (EPM) (TX-1024、三井化学社製、無水マレイン酸変性率1.0質量%) 120g (無水マレイン酸骨格1.22mmol) に、上記式(25)に示す化合物1~3または、

5 3-アミノトリアゾール (日本カーバイド (株) 製) (いずれも無水マレイン酸に対して等モル量)、老化防止剤 (ノクラック6C、大内新興化学社製) を下記第2表に示す質量部で混合し、ニーダーにて170℃で30~35分間加熱攪拌した。

10 反応物として得られた熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物は、NMRおよびIRにより、その構造を確認した。

後述する測定方法により、得られた各熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物の硬度の測定、引張特性、圧縮永久歪およびリサイクル性を評価した。その結果を下記第2表に示す。

第2表

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 7	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 8
マレイン化EPM (DSM)	120	120	120	120				
マレイン化EPM (TX-1024)					120	120	120	120
老化防止剤 (6C)	1.2	1.2	1.2	1.2				
3-アミノトリアゾール				0.75				1.08
化合物 1	3.0				1.44			
化合物 2		4.7				2.23		
化合物 3			4.2				1.98	
JIS-A 硬度	55	56	56	54	70	69	68	69
M ₅₀ (MPa)	0.87	0.88	0.98	0.8	1.72	1.74	1.74	1.51
M ₁₀₀ (MPa)	1.22	1.21	1.43	1.1	1.86	1.86	1.87	1.62
M ₂₀₀ (MPa)	1.72	1.66	2.08	1.45	2.00	1.97	1.99	1.72
M ₃₀₀ (MPa)	2.28	2.17	2.74	1.79	2.28	2.22	2.24	1.89
M ₄₀₀ (MPa)	2.92	2.78	3.47	2.17	2.62	2.52	2.57	2.27
T _B (MPa)	3.23	3.49	3.91	2.65	3.44	3.35	3.76	2.75
E _B (%)	452	544	467	554	718	735	867	754
圧縮永久歪 (%)	83	89	88	92	86	91	92	94
リサイクル性	○	○	○	○	○	○	○	○

<JIS-A硬度>

得られた熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物を

200℃で10分間プレス成形した後、厚さ2cm×縦15cm×横15cm
の平板サンプルを作製した。得られた平板サンプルを3枚重ね、200℃で20

5 分間熱プレスし、JIS K6253に準拠して、JIS-A硬度を測定した。

<圧縮永久歪み(C-Set)>

上記各熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物について、

200℃で10分間熱プレスし厚さ2mmのシートを作製後、該シートを7枚重
ね合わせて200℃で20分間熱プレスし、円筒状のサンプル（直径29×厚

10 さ12.5mm）を作製した。

この円筒状サンプルを、専用治具で25%圧縮し、70℃で22時間放置した
後の圧縮永久歪みをJIS K6262に準じて測定した。

<引張特性>

上記各熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物を180℃で

15 10分間熱プレスし、2mm厚のシートを作製した。

このシートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度500mm/分
での引張試験をJIS K6251に準拠して行い、50%モジュラス (M_{50})

[MPa]、100%モジュラス (M_{100}) [MPa]、200%モジュラス (M_{200}) [MPa]、300%モジュラス (M_{300}) [MPa]、400%モジュラス

20 (M_{400}) [MPa]、破断強度 (T_B) [MPa]、および、破断伸び (E_B)
[%] を室温にて測定した。

<リサイクル性>

上記各熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物について、200℃で10分間熱プレスし、2mm厚のシートを作製後、このシートを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したシートが作製できる回数で評価した。

- 5 10回以上作製できたものを「○」、8回以上10回未満作製できたものを「△」とした。

(実施例13～15、比較例9)

- 無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体 (EPM) (TX-1023、三井化学社製) 120gに、上記式(25)に示す化合物1、化合物5 (2-イソプロピル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール)、化合物6 (2-エチル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール) または、3-アミノトリアゾール (日本カーバイド (株) 製) (いずれも無水マレイン酸に対して等モル量) を下記第3表に示す質量部で混合し、ニーダーにて170℃で30～35分間加熱攪拌した。

- 15 反応物として得られた熱可塑性エラストマーは、NMRおよびIRにより、その構造を確認した。

上述した測定方法により、得られた各熱可塑性エラストマーの硬度の測定、引張試験、圧縮永久歪およびリサイクル性の測定を行った。その結果を下記第3表に示す。

第3表

	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	比較例 9
マレイン化EPM (TX-1023)	120	120	120	120
化合物 1	2.45			
化合物 5		2.45		
化合物 6			2.23	
3-アミノトリアゾール				1.34
JIS-A硬度	74	72	73	74
M ₅₀ (MPa)	1.97	1.94	1.96	1.92
M ₁₀₀ (MPa)	2.18	2.13	2.16	2.12
M ₂₀₀ (MPa)	2.52	2.48	2.48	2.43
M ₃₀₀ (MPa)	3.05	3.04	3.00	2.86
M ₄₀₀ (MPa)	3.81	3.83	3.70	3.38
T _B (MPa)	6.58	8.95	8.45	6.53
E _B (%)	741	780	856	891
圧縮永久歪 (%)	80	75	77	87
リサイクル性	○	○	○	○

上記第1表より、実施例1～6の熱可塑性エラストマーは、イミダゾール環に水素原子を有していても、ゲル化を抑制でき、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを2位に持つイミダゾール環を有する熱可塑性エラストマー（実施例1～3、5および6）は、十分にゲル化を抑制できた。しかし、イミダ
5 ゾール環にアルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれも有さない比較例6の熱可塑性エラストマーはゲル化した。また、実施例1～6の熱可塑性エラストマーは粘度上昇が非常に高かったが、含窒素複素環を有さない比較例1の熱可塑性エラストマーでは、粘度上昇が低かった。また、比較例2、3では含窒素複素環が水酸基を有さないので、主鎖に導入された無水マレイン酸と反応せず、粘度
10 上昇は見られなかった。また、イミダゾール環を構成する窒素原子上に水素原子を有さない比較例4、5の熱可塑性エラストマーは粘度上昇が低かった。この結果は、水素結合率の影響によるものと考えられる。なお、実施例1～6および比較例1～6の熱可塑性エラストマーは優れたリサイクル性を保持していた。

また、上記第2表に示すように、化合物1～3のいずれかを含有する熱可塑性
15 エラストマー組成物（実施例7～9）および熱可塑性エラストマー（実施例10～12）は、アミノトリアゾールを含有する熱可塑性エラストマー組成物（比較例7）および熱可塑性エラストマー（比較例8）と比較して、引張試験におけるモジュラス、破断強度および破断伸びに特に優れることが分かった。また、圧縮永久歪およびリサイクル性に優れ、硬度も同等であることが分かった。
20 さらに、上記第3表に示すように、実施例13～15の熱可塑性エラストマーは、比較例9の熱可塑性エラストマーと比較して、引張試験におけるモジュラス、破断強度および破断伸びに特に優れることが分かった。また、圧縮永久歪および

リサイクル性に優れ、硬度も同等であることが分かった。

次に、実施例を挙げて第3および第4の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

5 （実施例16～24、比較例10、参考例1および2）

無水マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合体（TX-1024、三井化学社製、無水マレイン酸変性率1.0質量%、以下「マレイン化EPM1」と略す。）100g（無水マレイン酸骨格10.2mmol）、無水マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合体（TX-1023、三井化学社製、無水マレイン酸変性率1.5質量%、以下「マレイン化EPM2」と略す。）110g（無水マレイン酸骨格1.68mmol）または無水マレイン酸変性エチレンーアクリル共重合体（AR201、三井・デュポンポリケミカル社製、無水マレイン酸変性率1.0質量%、以下「マレイン化AEM1」と略す。）100g（無水マレイン酸骨格10.2mmol）に、エタノール、ブチルヒドロキシメチルイミダゾール（BMI、日本合成化学社製）、2-イソプロピル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール（IMH、日本合成化学社製）、N-n-ブチルアミノエタノール（MBM、日本乳化剤社製）、N-n-ドデシルアミノエタノール（ナイミンL-201、日本油脂社製）およびN-n-オクチルアミノエタノール（ナイミンC-201、日本油脂社製）のいずれか1種もしくは2種を
10
15
20 下記第4表に示す質量部で投入し、ニーダーにて混練して、目的の導入率（モル%）、導入比となる反応物を調製した。

具体的には、実施例16～18、比較例10、参考例1および2においては、

150℃に設定したニーダーにマレイン化EPM1またはマレイン化AEM1を投入して3分間素練りした後、下記第4表に示す所定量のエタノール、BMI、MBMまたはナイミーンL-201を投入し、10分間混練してニーダーからゴムを取り出した。取り出したゴムを再度ニーダーに投入し、さらに5分間混練することで反応物を調整した。

同様に、実施例19～24においては、150℃に設定したニーダーにマレイン化EPM1、マレイン化EPM2またはマレイン化AEM1を投入して3分間素練りした後、下記第4表に示す所定量のBMIまたはIMHを投入し、7分間混練した後、下記第4表に示す所定量のMBM、ナイミーンL-201またはナイミーンC-201を投入し、5分間混練してニーダーからゴムを取り出した。取り出したゴムを再度ニーダーに投入し、さらに5分間混練することで反応物を調整した。

反応物として得られた各熱可塑性エラストマーは、NMRおよびIRにより、その構造を確認した。また、後述する測定方法により、得られた各熱可塑性エラストマーの外観、圧縮永久歪および硬度の測定ならびに引張特性、加工性およびリサイクル性を評価した。その結果を下記第4表に示す。

<外観>

得られた各熱可塑性エラストマーの外観を目視により確認し、着色の有無を調べた。なお、着色がない場合は「透明」とし、着色がある場合はその着色（色）を記載した。

<圧縮永久歪み（C-Set）>

得られた各熱可塑性エラストマーの圧縮永久歪について、第1および第2の態

様の熱可塑性エラストマー（組成物）に関する実施例と同様の方法により測定した。

<J I S - A 硬度>

得られた各熱可塑性エラストマーのJ I S - A硬度について、第1および第2
5 の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）に関する実施例と同様の方法により測定した。

<引張特性>

得られた各熱可塑性エラストマーの引張特性について、第1および第2の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）に関する実施例と同様の方法により測定した。
10 なお、実施例16で得られた熱可塑性エラストマーは破断伸びが233%であるため、 M_{300} および M_{400} については「-」と記し、実施例19で得られた熱可塑性エラストマーは破断伸びが353%であるため、 M_{400} については「-」と記した。

<加工性>

得られた各熱可塑性エラストマーについて、ニーダーから取り出した直後のま
15 とまり具合を目視により確認し、加工性の適否を調べた。なお、まとまりが悪いものは加工性に適さないものとして△と評価し、まとまっているものは加工性に適しているものとして○と評価し、まとまりが良いものは加工性により適しているものとして◎と評価した。

<リサイクル性>

20 得られた各熱可塑性エラストマーのリサイクルについて、第1および第2の態様の熱可塑性エラストマー（組成物）に関する実施例と同様の方法により評価した。

第4表 (その1)

	比較例 10	参考例 1	参考例 2	実施例 16	実施例 17	実施例 18
マレイン化EPM1	100	100		100	100	
マレイン化EPM2						
マレイン化AEM1			100			100
エタノール	0.47					
BMI		1.58	1.58			
IMH						
MBM				1.19	2.43	2.43
ナイミーンL-201						
ナイミーンC-201						
導入比	—	—	—	—	—	—
外観	透明	茶色	茶色	透明	透明	透明
圧縮永久歪 (%)	100	82	93	22	61	48
J I S A 硬度	50	66	57	69	67	53
引張特性						
M ₅₀ (MPa)	0.1	1.85	1.18	1.87	1.55	0.96
M ₁₀₀ (MPa)	0.2	1.94	1.52	2.55	1.74	1.25
M ₂₀₀ (MPa)	0.3	2.06	1.84	3.69	2.05	1.56
M ₃₀₀ (MPa)	0.3	2.30	2.03	—	2.49	1.75
M ₄₀₀ (MPa)	0.3	2.61	2.16	—	3.00	1.90
T _B (MPa)	0.4	3.61	2.61	4.44	3.52	3.75
E _B (%)	>1000	758	818	233	494	1083
加工性	◎	◎	◎	△	○	○
リサイクル性	○	○	○	○	○	○

第4表 (その2)

	実施例 1 9	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4
マレイン化EPM1	100	100				
マレイン化EPM2						110
マレイン化AEM1		100	100	100		
エタノール						
BM1	0.39	0.78	0.39	0.39	1.18	2.16
IMH						
MBM	0.90	0.60	0.90		0.30	
ナイミーンL-201				1.82		
ナイミーンC-201						0.61
導入比	2.5/7.5	1/1	2.5/7.5	2.5/7.5	8.5/1.5	8/2
外観	薄茶色	薄茶色	薄茶色	薄茶色	薄茶色	薄茶色
圧縮永久歪 (%)	28	61	57	81	88	48
J I S A 硬度	70	69	54	56	55	74
引張特性						
M ₅₀ (MPa)	1.67	1.61	1.18	1.04	1.16	1.91
M ₁₀₀ (MPa)	1.95	1.78	1.49	1.30	1.45	2.17
M ₂₀₀ (MPa)	2.67	2.06	1.69	1.58	1.75	2.78
M ₃₀₀ (MPa)	3.85	2.51	2.21	1.78	1.98	3.65
M ₄₀₀ (MPa)	—	3.09	2.54	1.92	2.23	4.85
T _B (MPa)	4.49	4.99	4.65	4.26	4.77	12.17
E _B (%)	353	595	703	1029	865	680
加工性	○	○	○	◎	◎	◎
リサイクル性	○	○	○	○	○	○

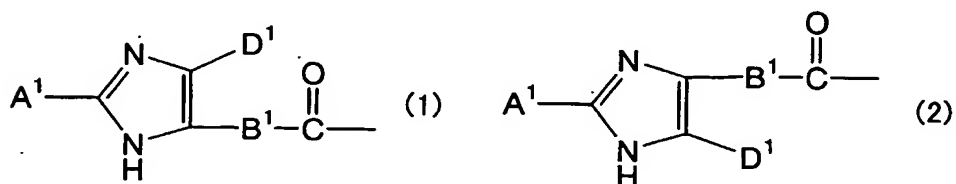
上記第4表から明らかなように、実施例16～24で得られた熱可塑性エラストマーは、上記式(7)で表される構造を側鎖に含有しない熱可塑性エラストマー(比較例10、参考例1および2)に比して、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度、特に圧縮永久歪に優れることが分かり、参考例1および2に比
5 して、着色が抑制され外観に優れることが分かった。

産業上の利用可能性

以上で説明したように、本発明によれば、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度、特に圧縮永久歪に優れる熱可塑性エラストマーを提供することがで
10 きるため有用である。また、この熱可塑性エラストマーを含有する組成物も同様の効果を奏し、その価値も極めて高いため非常に有用である。

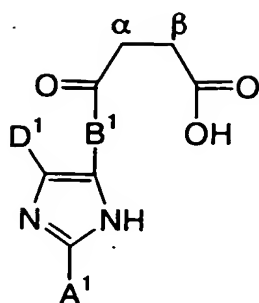
請求の範囲

1. 側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを有するイミダゾール環とを有するエラストマー性ポリマーからなる熱可塑性エラストマー。
2. 前記側鎖が下記式（1）または（2）で表される構造を有する請求の範囲第1項に記載の熱可塑性エラストマー。

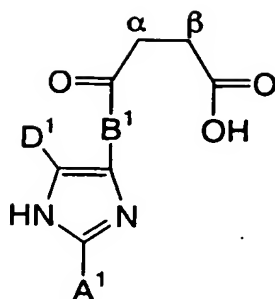


（式中、A¹は炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、B¹は単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、D¹は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～20のアリール基である。）

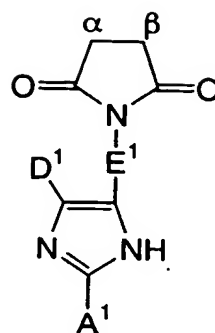
3. 前記側鎖が α 位または β 位で主鎖に結合する、下記式（3）～（6）のいずれかで表される構造を有する請求の範囲第1項または第2項に記載の熱可塑性エラストマー。



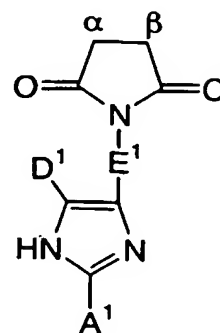
(3)



(4)



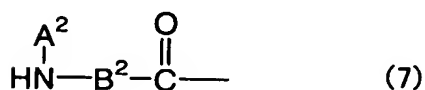
(5)



(6)

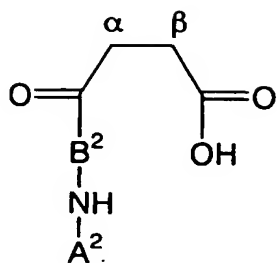
(式中、A¹ は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、B¹ および E¹ はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、D¹ は水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基である。)

4. 下記式 (7) で表される構造を含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマー。

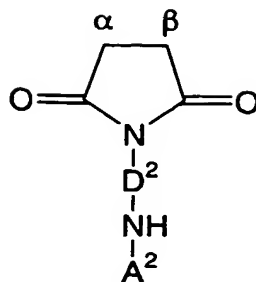


(式中、A² は炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、B² は単結合；酸素原子、アミノ基 N R' (R' は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

5. 前記式 (7) で表される構造を含有する側鎖が、α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (8) または (9) で表される構造を含有する請求の範囲第 4 項に記載の熱可塑性エラストマー。



(8)

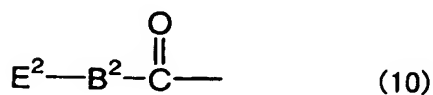


(9)

(式中、 A^2 は炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基であり、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

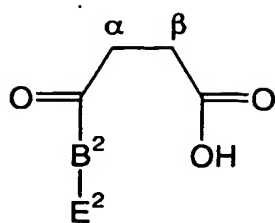
6. さらに、含窒素複素環を含有する側鎖を有する請求の範囲第 4 項または第 5 項に記載の熱可塑性エラストマー。

7. 前記含窒素複素環を含有する側鎖が、下記式 (10) で表される構造を含有する請求の範囲第 6 項に記載の熱可塑性エラストマー。

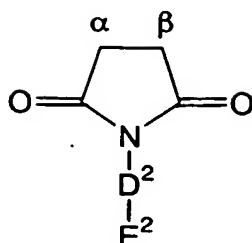


(式中、 E^2 は含窒素複素環であり、 B^2 は単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

8. 前記含窒素複素環を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (11) または (12) で表される構造を含有する請求の範囲第 7 項に記載の熱可塑性エラストマー。



(11)



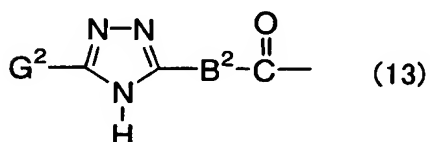
(12)

(式中、 E^2 は含窒素複素環であり、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

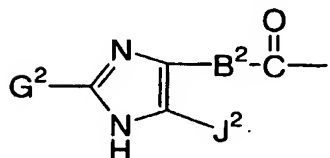
9. 前記含窒素複素環が、5 または 6 員環である請求の範囲第 6 項～第 8 項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

10. 前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環またはイミダゾール環である請求の範囲第 9 項に記載の熱可塑性エラストマー。

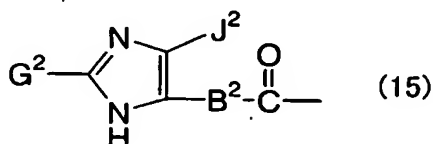
11. 前記含窒素複素環を含有する側鎖が、下記式 (13) または下記式 (14) もしくは (15) で表される構造を含有する請求の範囲第 7 項に記載の熱可塑性エラストマー。



(13)



(14)

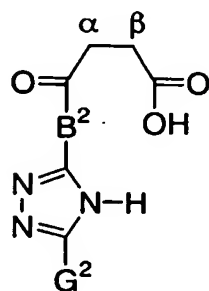


(15)

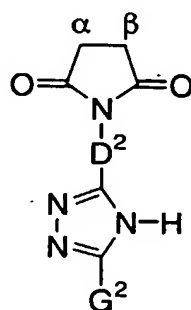
(式中、 B^2 は単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子ま

たは基を含んでもよい有機基であり、 G^2 および J^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基である。)

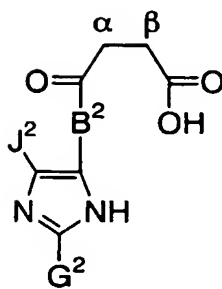
12. 前記含窒素複素環を含有する側鎖が、 α 位または β 位で主鎖に結合する下記式 (16) もしくは (17) または下記式 (18)～(21) のいずれかで表される構造を含有する請求の範囲第 11 項に記載の熱可塑性エラストマー。



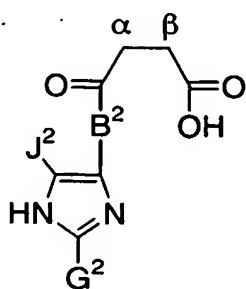
(16)



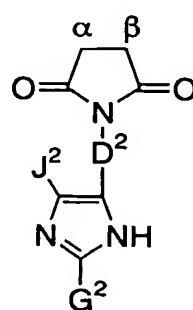
(17)



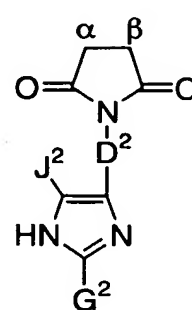
(18)



(19)



(20)



(21)

(式中、 B^2 および D^2 はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR' (R' は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、 G^2 および J^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数 6～20 のアリール基である。)

13. 環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーに、イミノ基を導入しうる化合物を反応させる反応工程を具備する請求の範囲第4項～第12項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを製造する熱可塑性エラストマーの製造方法。

14. さらに、含窒素複素環を導入しうる化合物を反応させる反応工程を具備する請求の範囲第13項に記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

15. 請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマー組成物。

16. さらに、カーボンブラックおよび／またはシリカを、前記熱可塑性エラストマー100質量部に対して1～200質量部含有する請求の範囲第15項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/46, 8/30, C08L101/06, C08K3/04, C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/46, 8/30, C08L101/06, C08K3/04, C08K3/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-169527 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. Nos. [0015], [0022], [0023], [0025], [0030] & US 2002/0086952 A1	1, 4, 6, 7 15, 16
A	JP 2002-80529 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims & DE 10131659 A1 & US 2002/0022700 A1	1-16
A	JP 2002-60401 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 February, 2002 (06.02.02), Claims (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 February, 2005 (07.02.05)Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F8/46、8/30、C08L101/06、C08K3/04、
C08K3/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F8/46、8/30、C08L101/06、C08K3/04、
C08K3/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-169527 A (横浜ゴム株式会社) 2000.06.20、特許請求の範囲、【0015】、【0022】、【0023】、【0025】、【0030】	1、4、6、7
Y	& US 2002/0086952 A1	15、16
A	JP 2002-80529 A (横浜ゴム株式会社) 2002.03.19、特許請求の範囲 & DE 10131659 A1 & US 2002/0022700 A1	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.02.2005

国際調査報告の発送日

01.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)